

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-358377

(43)Date of publication of application : **26.12.2001**

(51)Int.Cl. H01L 41/12
H01L 41/20
// C22C 38/00

(21)Application number : **2001-023618** (71)Applicant : **TOSHIBA CORP**

(22)Date of filing : **31.01.2001** (72)Inventor : **ARAI TOMOHISA
YAMAMIYA HIDEKI
OKAMURA MASAMI
KOBAYASHI TADAHICO**

(30)Priority

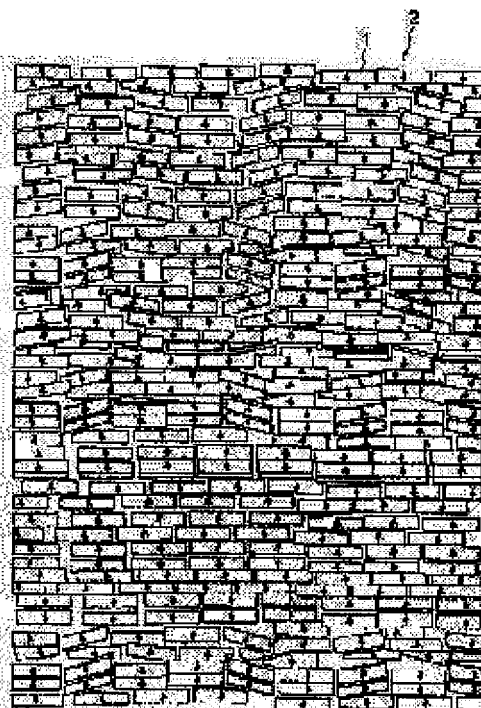
Priority number : **2000033967** Priority date : **10.02.2000** Priority country : **JP**
2000113514 **14.04.2000** **JP**

(54) ULTRA-MAGNETOSTRICTION MATERIAL, ITS MANUFACTURING METHOD,
AND MAGNETOSTRICTION ACTUATOR AND MAGNETOSTRICTION SENSOR
USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase a Curie temperature with improved reproducibility while maintaining improved magnetostriction characteristics and machine characteristics by performing the solid solution of nitrogen into an alloy in a penetration type effectively in an ultra- magnetostriction material using a rare-earth - transition metal alloy, and further to improve the utilization efficiency of the magnetostriction material and a manufacturing yield.

SOLUTION: This ultra-magnetostriction material is obtained by performing the solid solution of nitrogen into a mother alloy that mainly consists of a rare-earth element and a transition metal element in a penetration type. The nitrogen is within a range of, for example, 0.01–2.5 weight percentages and is introduced into the mother alloy. The nitrogen is added in a temperature region at 600° C or less. The amount of nitrogen compound existing in the magnetostriction alloy is



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-358377
(P2001-358377A)

(43)公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

| | | | |
|--------------------------|-------|---------------|-----------|
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | データ* (参考) |
| H 0 1 L 41/12 | | H 0 1 L 41/12 | |
| 41/20 | | 41/20 | |
| // C 2 2 C 38/00 | 3 0 3 | C 2 2 C 38/00 | 3 0 3 D |

審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 24 頁)

(21)出願番号 特願2001-23618(P2001-23618)
(22)出願日 平成13年1月31日(2001. 1. 31)
(31)優先権主張番号 特願2000-33967(P2000-33967)
(32)優先日 平成12年2月10日(2000. 2. 10)
(33)優先権主張国 日本 (J P)
(31)優先権主張番号 特願2000-113514(P2000-113514)
(32)優先日 平成12年4月14日(2000. 4. 14)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目1番1号
(72)発明者 新井 智久
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 山宮 秀樹
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(74)代理人 100077849
弁理士 須山 佐一

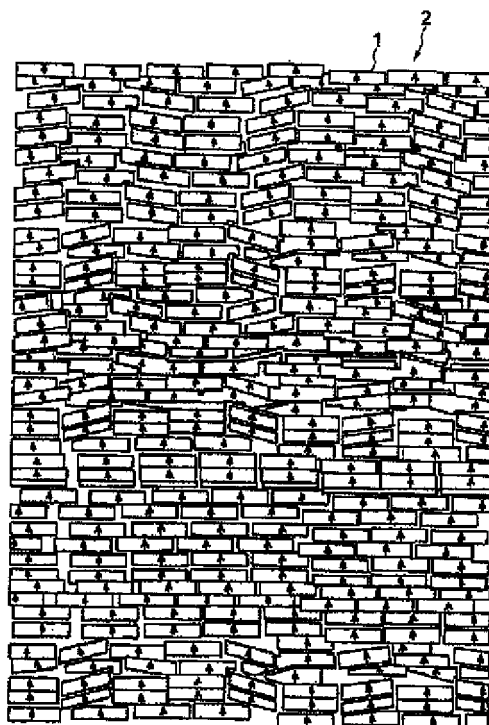
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超磁歪材料とその製造方法、およびそれを用いた磁歪アクチュエータと磁歪センサ

(57)【要約】

【課題】 希土類-遷移金属合金を用いた超磁歪材料において、合金中に窒素を有効に侵入型で固溶させることによって、良好な磁歪特性や機械特性を維持しつつ、キュリー温度を再現性よく高める。さらに、磁歪材料の利用効率や製造歩留りを高める。

【解決手段】 超磁歪材料は、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする母合金中に窒素を侵入型に固溶させたものである。窒素は例えば0.01~2.5質量%の範囲で母合金中に導入する。窒素添加は600℃以下の温度域で実施する。磁歪合金中に存在する窒素化合物量は、合金中の総窒素量に対する窒素化合物に含まれる窒素量の比率が質量比で0.05以下となるように低減されている。溶湯急冷フレーク材1を用いた超磁歪材料2は、フレーク材を主に構成する柱状晶の成長方向である厚さ方向に積層し、この状態で一体化したものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする母合金と、前記母合金中に含有された窒素とを具備する超磁歪材料であって、

前記窒素は前記母合金中に侵入型に固溶しており、かつ前記母合金中の窒素化合物の存在量が前記母合金中の総窒素量に対する前記窒素化合物に含まれる窒素量の比率として質量比で0.05以下とされていることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項2】 請求項1記載の超磁歪材料において、前記窒素は0.01～2.5質量%の範囲で前記母合金中に含有されていることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の超磁歪材料において、前記母合金中に侵入型に固溶させた前記窒素の固溶量のばらつきは、平均値に対して±30%以内であることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載の超磁歪材料において、前記窒素を固溶させた母合金の結晶の格子定数は、前記窒素を固溶させる前の結晶の格子定数より0.1%以上増大していることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれか1項記載の超磁歪材料において、前記超磁歪材料は、一方向凝固材、単結晶材、溶湯急冷材、または焼結材を備えることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項6】 請求項1ないし請求項4のいずれか1項記載の超磁歪材料において、前記超磁歪材料は、等方性を有する鍛造材を備えることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項7】 請求項1ないし請求項4のいずれか1項記載の超磁歪材料において、前記超磁歪材料は、薄膜形成法による合金薄膜を備えることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項8】 請求項5記載の超磁歪材料において、前記磁歪合金中の80体積%以上の結晶は、磁界印加方向の結晶方位が{1, 1, 1}方位もしくは{1, 1, 0}方位から±45度以内に配向していることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項9】 希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金からなり、かつ厚さ方向に伸びる柱状晶を主体とする溶湯急冷フレーク材を具備する超磁歪材料であって、

前記溶湯急冷フレーク材は、前記厚さ方向に積層された状態で一体化されていることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項10】 請求項9記載の超磁歪材料において、前記溶湯急冷フレーク材は前記柱状晶を体積比で70%以上含むことを特徴とする超磁歪材料。

【請求項11】 請求項9または請求項10記載の超磁歪材料において、

前記溶湯急冷フレーク材の前記柱状晶は、前記厚さ方向への結晶方位が略{1, 1, 1}もしくは略{1, 1, 0}に配向していることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項12】 請求項11記載の超磁歪材料において、

前記溶湯急冷フレーク材のX線回折パターンにおける前記柱状晶の結晶配向面の基準ピークに対するピーク強度比が、ランダム配向における前記ピーク強度比に対して1.5倍以上であることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項13】 請求項9ないし請求項12のいずれか1項記載の超磁歪材料において、

前記溶湯急冷フレーク材は10～1000μmの範囲の平均厚さを有することを特徴とする超磁歪材料。

【請求項14】 請求項13記載の超磁歪材料において、

前記溶湯急冷フレーク材の厚さのばらつきが、前記平均厚さの±20%以内であることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項15】 請求項9ないし請求項14のいずれか1項記載の超磁歪材料において、

前記合金は窒素を0.01～2.5質量%の範囲で含有し、かつ前記窒素は前記合金中に侵入型に固溶していることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項16】 請求項15記載の超磁歪材料において、

前記合金中の窒素化合物の存在量は、前記合金中の総窒素量に対する前記窒素化合物に含まれる窒素量の比率として質量比で0.05以下とされていることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項17】 請求項1ないし請求項16のいずれか1項記載の超磁歪材料において、

前記合金は、

一般式： $R(T_xM_z)_x$ 。

(式中、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、Tは鉄、コバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の元素、Mは前記T元素以外の遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xおよびzは $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $1.4 \leq z \leq 2.5$ を満足する数である)で実質的に表される組成を有することを特徴とする超磁歪材料。

【請求項18】 請求項1ないし請求項17のいずれか1項記載の超磁歪材料において、

前記合金の酸素含有量は20000ppm以下であることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項19】 請求項1ないし請求項18のいずれか1項記載の超磁歪材料において、

前記合金のフッ素および塩素の含有量は合計量で200ppm以下であることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項20】 請求項1ないし請求項19のいずれか1項記載の超磁歪材料において、

前記合金は水素、ホウ素、炭素、リンおよびケイ素から

選ばれる少なくとも1種を0.0001~3質量%の範囲で含有することを特徴とする超磁歪材料。

【請求項21】 請求項1ないし請求項20のいずれか1項記載の超磁歪材料において、
磁歪量が200ppm以上であることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項22】 希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする母合金を、真空中または不活性雰囲気中で熱処理する工程と、

前記熱処理後の前記母合金の結晶格子間に、600℃以下の温度域で窒素を侵入型に固溶させる窒素添加工程とを具備することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項23】 請求項22記載の超磁歪材料の製造方法において、

前記窒素添加工程にて、前記窒素を前記母合金中に0.01~2.5質量%の範囲で含有させ、かつ前記母合金中の窒素化合物の存在量を前記母合金中の総窒素量に対する前記窒素化合物に含まれる窒素量の比率が質量比で0.05以下となるように制御することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項24】 請求項22または請求項23記載の超磁歪材料の製造方法において、

前記窒素添加工程は、窒素を含む雰囲気中にて200~600℃の範囲の温度で、前記母合金を熱処理する工程を有することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項25】 請求項22または請求項23記載の超磁歪材料の製造方法において、

前記窒素添加工程は、窒素を含む雰囲気中で前記母合金をメカニカルアロイングする工程を有することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項26】 希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金の溶湯を急冷し、厚さ方向に伸びる柱状晶を主体とする溶湯急冷フレーク材を作製する工程と、

前記溶湯急冷フレーク材を厚さ方向に積層し、前記溶湯急冷フレーク材の積層物を一体化する工程とを具備することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項27】 請求項26記載の超磁歪材料において、

前記一体化工程は、前記柱状晶の厚さ方向の結晶方位が配向するように、前記溶湯急冷フレーク材を積層する工程を有することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項28】 請求項26または請求項27記載の超磁歪材料の製造方法において、

前記一体化工程は、前記溶湯急冷フレーク材の積層物をホットプレスまたは放電プラズマ焼結する工程を有することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項29】 請求項28記載の超磁歪材料の製造方法において、

前記溶湯急冷フレーク材に焼結助材として、前記溶湯急冷フレーク材と同一成分の微粉末もしくは前記溶湯急冷

フレーク材と融合することで目的成分となる微粉末を、前記溶湯急冷フレーク材に対して30質量%以下の範囲で添加することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項30】 請求項26または請求項27記載の超磁歪材料の製造方法において、

前記一体化工程は、樹脂結合剤を用いて前記溶湯急冷フレーク材の積層物を一体化する工程を有することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項31】 請求項26ないし請求項30のいずれか1項記載の超磁歪材料の製造方法において、

前記溶湯急冷フレーク材の70質量%以上は、(フレークの短径) $> 3 \times$ (フレークの平均厚さ) で、かつ (フレークの長径) / (フレークの短径) = 1~20の寸法を有することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項32】 請求項1ないし請求項21のいずれか1項記載の超磁歪材料を具備することを特徴とする磁歪アクチュエータ。

【請求項33】 請求項1ないし請求項21のいずれか1項記載の超磁歪材料を具備することを特徴とする磁歪センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁気-機械変位変換デバイスなどに用いられる超磁歪材料とその製造方法、およびそれを用いた磁歪アクチュエータと磁歪センサに関する。

【0002】

【従来の技術】 磁性体に外部磁界を印加した際の変形、いわゆる磁歪を応用したデバイスとしては、変位制御アクチュエータ、磁歪センサ、磁歪フィルタ、超音波振動子、超音波遅延線などが知られている。これらの用途では、磁歪材料としてNi基合金、Fe-C合金、フェライトなどが用いられてきた。

【0003】 近年、計測工学の進歩や精密機械分野の発展に伴い、ミクロンオーダーの微小変位制御に不可欠な変位駆動部の開発が求められている。このような変位駆動部の機構の一つとして、磁歪合金を用いた磁気-機械変位変換デバイスが有力視されている。しかし、従来の磁歪合金では変位の絶対量が不十分であり、またミクロンオーダーの精密駆動部品材料としては絶対駆動変位量のみならず、精密制御の点からも満足し得るものではなかった。

【0004】 このような要求に対して、希土類-遷移金属系の磁歪合金が高磁歪材料として注目され、一部で実用化されている(特公昭61-33892号公報、米国特許第478,258号明細書など参照)。しかし、従来の希土類-遷移金属系の磁歪合金は、キュリー温度などの温度特性の点で十分な特性を有しているとは言えない。例えば、希土類-鉄合金は低温域で磁歪特性が低下してしまう。また、希土類-コバルト合金は高温環境下での使用が困難

である。

【0005】希土類-遷移金属系の磁歪合金の温度特性の改善については、例えば特開平5-51704号公報に、 $R_{100-m} M_n$ (R はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種、 T は鉄およびコバルトから選ばれる少なくとも1種、 M はB、C、Nから選ばれる少なくとも1種、 $20 \leq m \leq 60$ 原子%、 $0 < n \leq 30$ 原子%)で表される超磁歪合金が記載されている。この超磁歪合金は、B、C、Nから選ばれる少なくとも1種のM元素が、主相の格子中に侵入する、いわゆる侵入型元素であることを利用して、キュリー温度の向上を図ったものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した特開平5-51704号公報では、希土類-遷移金属合金に窒素(N)を添加する際に、合金溶湯と窒素や窒素を含む気体とを接触させることで合金中に窒素を導入しているため、合金中に導入された窒素の大部分は希土類元素や鉄などと反応して窒化物を形成してしまう。このような形態ではキュリー温度を高めることができて、生成した窒化物が磁歪特性を劣化させたり、また機械特性を低下させてしまうという問題がある。

【0007】すなわち、希土類-遷移金属合金に対して、熔融状態もしくは焼結が行えるような高温で窒素を添加した場合、キュリー温度を上昇させるのに有効な侵入型で窒素を固溶させることは難しい。さらに、窒素濃度を最適値に制御することは極めて困難である。例えば、不活性ガスで希釈した窒素を用い、かつ溶湯を十分に攪拌しながら、窒素と溶湯を接触させることによって、合金中に窒素を添加することができる。しかし、有効に作用する窒素量は極僅かであり、やはり添加した多くの窒素は窒化物を形成してしまい、磁歪特性の劣化や機械特性の低下の原因となってしまう。希土類-遷移金属系合金を窒素雰囲気中で焼結させる場合も、同様に窒化物が生成してしまい、実用上問題がある。

【0008】最近、磁歪合金を各種の用途に使用することが検討されており、例えば自動車用途などでは100℃を超える環境下での使用が想定されている。しかし、従来の磁歪合金は高温環境下で磁歪特性が低下してしまうことから、実用化が妨げられていた。このように、従来の超磁歪材料は温度特性の点から使用用途が限られており、これを改善する上でキュリー温度の向上が急務とされている。

【0009】さらに、従来の希土類-遷移金属系の磁歪合金はその作製工程に起因して、以下に示すような難点を有している。希土類-遷移金属合金は特定の結晶方位に大きな磁歪特性を示すため、バルク化するには結晶方位を揃える必要がある。このような点に対して、当初は単結晶が用いられていたが、ブリッジマン法などの高価なプロセスが必要であることから、軍用などに限られていた。

【0010】これに対して、磁歪材料としての特性は単結晶より若干劣るものの、磁歪合金が広く使われるためのコスト低減方法として、次の2つの方法が実用化されている。第1の方法は一方向凝固法である。すなわち、熔融した磁歪合金を温度勾配を付けた鋳型に鋳造し、結晶方位を揃えた多結晶インゴットを作製する。この多結晶インゴットから必要形状の磁歪材料を切り出す方法である。

【0011】第2の方法は、粉末冶金法でニアネットに加工する方法である。すなわち、組成の異なる2種類以上の原料粉末を用意し、これらを所定の組成比となるように混合する。この混合物を少なくとも一方の原料の磁化容易方向が磁歪を取出す方向となるように磁場配向させつつ成形し、この成形体を焼結させる方法である。この方法によれば、目的組成および目的配向を有する焼結合金が得られる。

【0012】しかしながら、上述した一方向凝固法や粉末冶金法は、以下に示すような欠点を有している。一方向凝固法で得られるインゴットは形状や大きさが制限される。このため、製品形状が小さな場合には、例えば図18に示すような大きな円柱状インゴットAから目的形状の材料を切り出す必要がある。また、目的形状がインゴットAより大きい場合には、一旦所定の形状に切り出したものを繋ぎ合わせる必要がある。いずれにしても、インゴットAから所定の形状に切り出す際に、図19に示すように、切りしろXとして高価な材料を無駄にすることになる。

【0013】さらに、一方向凝固といってもインゴットAの配向方向の上下端には等軸晶ができてしまう。この等軸晶を含む部分Yは磁歪特性を劣化させるため、切り取って廃棄することになる。このように、一方向凝固法は材料の利用効率が低いという問題を有している。加えて、希土類-遷移金属合金は脆性材料であるため、加工に手間がかかるというような問題もある。

【0014】粉末冶金法においては、単結晶に特性が近似する程度の微粉末、すなわちインゴットを粒径10 μ m以下に微粉砕した粉末を金型に入れ、これをニアネットに磁場成形して焼結するため、材料の無駄は最小限にすることができる。しかしながら、インゴットを微粉砕して得られた粉末は、比表面積が大きいために非常に酸化しやすく、粉砕時、成形時、焼結時などにおいて酸素濃度が著しく増加してしまう。酸素濃度の増加は磁歪材料の特性劣化の原因となり、またこれにより磁歪材料の歩留りの低下などを招いている。

【0015】一方、粉末冶金法を改良した方法として、例えば特開平1-246342号公報や特開平4-52246号公報には、希土類-遷移金属合金の溶湯を急冷して原料粉を作製し、この原料粉をホットプレス(HP)や熱間静水圧プレス(HIP)で一体化することによって、磁歪材料を作製する方法が記載されている。

【0016】しかしながら、特開平1-246342号公報では、合金薄帯や合金フレークを粉砕した後にH P処理やH I P処理を施しているため、従来の粉末冶金法と同様に磁歪材料の特性劣化を招いてしまう。さらに、異方性磁歪合金の結晶方位を十分に揃えることができず、等方性の焼結体しか得ることができない。これは磁歪特性の低下原因となる。なお、特開平1-246342号公報における合金溶湯の急冷は、結晶粒径の微細化を目的としたものである。

【0017】さらに、特開平4-52246号公報において10は、希土類一遷移金属合金の溶湯を急冷して原料粉を作製しているだけであり、急冷により得られるフレーク状原料粉の形状や結晶構造を制御することを意図していない。従って、異方性磁歪合金の結晶方位を十分に揃えることができず、これにより磁歪特性を十分に高めることができない。また、ここではH P処理やH I P処理により緻密化した材料に、さらに熱間塑性変形加工を施して結晶を特定の方向に配向させている。このように、磁歪特性を向上させるために多段階の工程を実施すると、磁歪材料の製造コストの増大などを招いてしまう。

【0018】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、希土類一遷移金属系の磁歪合金に対して窒素を有効に侵入型で固溶させることによって、キュリー温度を再現性よく高めると共に、良好な磁歪特性や機械特性を得ることを可能にした超磁歪材料とその製造方法、さらには材料の利用効率や製造歩留りを高めた上で、良好な磁歪特性や機械特性を得ることを可能にした超磁歪材料とその製造方法を提供することを目的としている。本発明のさらに他の目的は、そのような超磁歪材料を用いることによって、各種環境下での特性や信頼性を高めると共に、製造コストの低減などを図った磁歪アクチュエータおよび磁歪センサを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、まず希土類一遷移金属系の磁歪合金への窒素の添加方法や窒素の最適濃度について種々検討した結果、600℃以下という低温環境下で窒素を導入することによって、磁歪特性に有用な結晶構造の崩壊や窒化物の生成を抑制しつつ、磁歪合金中に窒素を有効に侵入型で固溶させることが可能であることを見出した。これによって、希土類一遷移金属系の磁歪合金の特性低下を抑制しつつ、キュリー温度を有効に上昇させることができる。

【0020】本発明の第1の超磁歪材料は、このような知見に基づいて成されたものである。第1の超磁歪材料は、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする母合金と、前記母合金中に含有された窒素とを具備する超磁歪材料であって、前記窒素は前記母合金中に侵入型に固溶しており、かつ前記母合金中の窒素化合物の存在量が、前記母合金中の総窒素量に対する前記窒素化合物に含まれる窒素量の比率として、質量比で0.05以下とされてい50

ることを特徴としている。

【0021】第1の超磁歪材料は、さらに窒素を合金総質量に対して0.01~2.5質量%の範囲で含有することを特徴としている。なお、ここで言う窒素量は合金中の総窒素量である。この際、母合金中に侵入型に固溶させた窒素の固溶量のばらつきは、その平均値に対して±30%以内とすることが好ましい。

【0022】本発明の第1の超磁歪材料において、磁歪合金の形態は特に限定されるものではなく、例えば一方向凝固材、単結晶材、溶湯急冷材、粉末冶金法による焼結材、あるいは等方性を有する鑄造材などの各種の合金材料を使用することができる。さらに、薄膜形成法による合金薄膜であってもよい。

【0023】本発明の第1の超磁歪材料の製造方法は、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする母合金を、真空中または不活性雰囲気中で熱処理する工程と、前記熱処理後の前記母合金の結晶格子間に、600℃以下の温度域で窒素を侵入型に固溶させる窒素添加工程とを具備することを特徴としている。

【0024】第1の超磁歪材料の製造方法は、さらに窒素添加工程にて、窒素を母合金中に0.01~2.5質量%の範囲で含有させ、かつ母合金中の窒素化合物の存在量を、母合金中の総窒素量に対する窒素化合物に含まれる窒素量の比率が質量比で0.05以下となるように制御することを特徴としている。

【0025】第1の超磁歪材料の製造方法において、窒素添加工程は例えば窒素を含む雰囲気中にて200~600℃の範囲の温度で母合金を熱処理することにより実施する、あるいは窒素を含む雰囲気中で母合金をメカニカルアロイングすることにより実施することが好ましい。また、窒素添加工程後の合金材料に対して、不活性雰囲気中にて200~600℃の範囲の温度で、母合金中の窒素分布を均質化させるための熱処理をさらに施すことが好ましい。この際、窒素添加工程と均質化のための熱処理工程とを交互に繰り返して行ってもよい。

【0026】多くの磁歪合金においては、窒素を含有させることによりキュリー温度の上昇が見られるが、磁歪量については低下するものと増加するものがある。特に、低下するものについては、磁歪材料の使用環境（温度など）と必要特性との兼ね合いから、窒素量を最適化する必要がある。このようなことから、窒素は温度特性と磁歪量を両立させることが可能な量で含有させる必要がある。窒素は合金総質量に対して0.01~2.5質量%の範囲で含有させることが好ましい。ただし、窒素含有量がたとえ最適値であっても、窒化物のような窒素化合物が多量に生成すると、磁歪特性はもとより機械的信頼性にも問題が生じる。

【0027】そこで、本発明においては、窒素添加時の温度条件などを適切に制御することによって、窒素を窒素原子として磁歪合金の主相の結晶格子間に侵入型に固

溶させると共に、窒素化合物の生成を抑制している。具体的には、磁歪合金中に存在する窒素化合物量を、総窒素量に対する窒素化合物に含まれる窒素量の比率（質量比）が0.05以下となるように低減している。これによって、キュリー温度が高く、かつ良好な磁歪特性を有すると共に、機械的信頼性に優れた超磁歪材料を提供することが可能となる。

【0028】本発明の第2の超磁歪材料は、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金からなり、かつ厚さ方向に伸びる柱状晶を主体とする溶湯急冷フレーク材を具備する超磁歪材料であって、前記溶湯急冷フレーク材は前記厚さ方向に積層された状態で一体化されていることを特徴としている。

【0029】また、本発明の第2の超磁歪材料の製造方法は、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金の溶湯を急冷し、厚さ方向に伸びる柱状晶を主体とする溶湯急冷フレーク材を作製する工程と、前記溶湯急冷フレーク材を厚さ方向に積層し、前記溶湯急冷フレーク材の積層物を一体化する工程とを具備することを特徴としている。第2の超磁歪材料の製造方法は、さらに一体化工程において、柱状晶の厚さ方向の結晶方位が配向するように、溶湯急冷フレーク材を積層することを特徴としている。

【0030】第2の超磁歪材料の製造方法において、一体化工程には例えば溶湯急冷フレーク材の積層物をホットプレスまたは放電プラズマ焼結により一体化する工程、あるいは溶湯急冷フレーク材の積層物を樹脂結合剤を用いて一体化する工程などが適用される。さらに、第2の超磁歪材料の製造方法は、溶湯急冷フレーク材の結晶成長および/または均質化のための熱処理工程を有することが好ましい。

【0031】本発明の第2の超磁歪材料は、厚さ方向に伸びる柱状晶を主体とする溶湯急冷フレーク材を用いたことに特徴を有する。すなわち、溶湯急冷フレーク材では、磁歪合金の溶湯を急冷する際の冷却速度を適切化することによって、厚さ方向に伸びる柱状晶を主体とした結晶構造が得られる。希土類-遷移金属系の超磁歪材料は、柱状晶の厚さ方向への成長方位が磁歪の大きい結晶方位と一致する。従って、厚さ方向に伸びる柱状晶を主体とする溶湯急冷フレーク材を、その形状効果などを利用して厚さ方向に積層して一体化することによって、磁歪特性に優れた超磁歪材料を再現性よく得ることができる。

【0032】さらに、溶湯急冷フレーク材の積層・一体化材からなる超磁歪材料においては、柱状晶の配向状態およびフレーク材の積層状態に基づいて、材料全体の結晶方位を揃えることができる。従来の一方凝固材では、材料の四辺に切りしろや廃棄する部分が不可避免的に生じていたが、本発明ではこうした無駄な部分がほとんど生じないことから、超磁歪材料の製造コストを低減す

ることが可能となる。加えて、溶湯急冷フレーク材は、従来の粉末冶金法で原料粉末として用いられていた微粉末に比べて比表面積が小さいため、酸化による磁歪特性の低下を抑制することができる。

【0033】第2の超磁歪材料において、溶湯急冷フレーク材は厚さ方向に伸びる柱状晶を主体とするものであり、具体的には柱状晶を体積比で70%以上含むことが好ましい。さらに、溶湯急冷フレーク材を主として構成する柱状晶の厚さ方向への結晶方位は、略{1, 1, 0}もしくは略{1, 1, 1}であることが好ましい。ここで言う柱状晶の結晶方位は、柱状晶の成長する方向が{1, 1, 0}もしくは{1, 1, 1}であるとき、このような結晶成長方向がフレーク材の板厚方向に対して±45度以内であればよく、さらにはこのような条件を満足する柱状晶を75体積%以上含んでいることが好ましい。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0035】本発明の第1の超磁歪材料は、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする母合金（磁歪合金）に、窒素を例えば0.01～2.5質量%の範囲で含有させたものである。ここで、超磁歪特性を示す希土類-遷移金属合金としては、遷移金属元素としてFe、CoおよびNiから選ばれる1種または2種以上を含む合金が挙げられる。

【0036】このような希土類-遷移金属合金の具体例としては、
一般式： $R(T_xM_{1-x})_z$ …(1)

（式中、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、TはFe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素、Mは前記T元素以外の遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xおよびzは $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $1.4 \leq z \leq 2.5$ を満足する数である）で実質的に表される組成を有する合金が挙げられる。

【0037】希土類元素と遷移金属元素の比を示すzの値は1.4～2.5の範囲とすることが好ましい。zの値が1.4未満だと、主相となるラーベス相の割合が減少する。一方、zの値が2.5を超えると異相の生成量が増大するため、磁歪特性が劣化すると共に、機械的強度が低下してしまう。zの値は1.7～2.3の範囲とすることがさらに好ましい。

【0038】遷移金属元素はFe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1種のT元素が主要構成元素となるが、必要に応じてT元素の一部をそれ以外の遷移金属元素から選択されるM元素で置換してもよい。M元素としては、例えばMn、Cr、Mg、Al、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、W、Re、Ir、B、C、PおよびSiから選ばれる少なくとも1種の元素が用いられる。このようなM元素でT元素の一部を置換することに

よって、磁歪特性、希土類原子の磁気異方性、材料強度、耐食性などを改善することができる。

【0039】M元素による置換量は、T元素の総量の50%以下とすることが好ましい。M元素によるT元素の置換量が50%を超えると、希土類-遷移金属合金の磁歪特性が劣化したり、またキュリー温度が低下するおそれがある。置換元素としてのM元素には、Mn、Cr、Zn、Mo、Al、Ga、Zrなどを用いることがさらに好ましい。また、Mn-Zn、Mn-Zr、Mn-Alなどによる複合置換としてもよい。

【0040】希土類元素Rとしては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが用いられる。特に、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Pm、Pr、Nd、Smなどを用いることが好ましい。また、2種以上の希土類元素の組合せとして、Tb-Dy、Tb-Ho、Tb-Dy-Ho、Tb-Pr、Tb-Dy-Pr、Tb-Pr-Ho、Tb-Dy-Nd、Sm-Yb、Sm-Er、Sm-Pm、Sm-Er-Pm、Sm-Ho、Sm-Dyなどを用いることが好ましい。

【0041】上述した希土類-遷移金属合金の具体的な組成例としては、 YFe_2 、 $SmFe_2$ 、 $GdFe_2$ 、 $TbFe_2$ 、 $Tb(NiFe)_2$ 、 $Tb(CoFe)_2$ 、 $DyFe_2$ 、 $HoFe_2$ 、 $ErFe_2$ 、 $TmFe_2$ 、 $Tb.Dy_{1-a}Fe_2$ ($0 \leq a \leq 1.0$)、 $Tb.Dy_{1-a}Ho_bFe_2$ ($0 \leq a \leq 1.0$, $0 \leq b \leq 1.0$)、 $Sm.Dy_{1-a}Fe_2$ ($0 \leq a \leq 1.0$)、 $Sm.Ho_{1-a}Fe_2$ ($0 \leq a \leq 1.0$)などを挙げることができる。

【0042】本発明の第1の超磁歪材料は、上記したような希土類-遷移金属合金の主相の結晶格子間に、適切な量の窒素を窒素原子として侵入型に固溶させたものである。多くの磁歪合金においては、窒素を含有させることでキュリー温度の上昇が見られるが、磁歪量は低下するものと増加するものがある。特に、磁歪量が低下するものについては、超磁歪材料の使用環境（温度など）と必要特性との兼ね合いから窒素含有量を最適化する必要がある。

【0043】しかし、たとえ窒素含有量が最適化されていても、添加した窒素の多くが希土類窒化物や鉄窒化物などの窒素化合物を生成してしまうと、キュリー温度は上昇したとしても、磁歪特性はもとより機械的信頼性にも問題が生じる。すなわち、窒素添加時の温度が高すぎると窒素化合物が生成しやすくなり、結晶構造に変化が生じて磁歪特性が劣化する。さらに、窒素化合物の生成量の増大や過度の窒化は内部歪の増大などを招き、これに基づいて機械的性質に悪影響が生じる。最悪の場合には、自己崩壊することもある。

【0044】このようなことから、本発明の超磁歪材料では、まず磁歪合金中に存在する窒素化合物の量を、合金中の総窒素量に対する窒素化合物に含まれる窒素量の

比率（質量比）が0.05以下となるように低減している。すなわち、窒素化合物に含まれる窒素量を合金中の総窒素量の5質量%以下としている。言い換えると、磁歪合金に添加した総窒素量の95質量%以上の窒素を、磁歪合金の主相中に窒素原子として侵入型で固溶させている。

【0045】上述したように、窒素化合物の生成を抑制し、添加した窒素のほとんどを合金の主相中に侵入型で固溶させることによって、磁歪特性に有用な結晶構造の崩壊や窒素化合物の生成に伴う機械的性質の劣化を抑制しつつ、窒素添加によるキュリー温度の上昇効果を有効に得ることが可能となる。

【0046】すなわち、窒素化合物に含まれる窒素量が合金中の総窒素量に対して質量比で0.05を超えると、窒素化合物の生成量に基づいて磁歪特性の低下や機械的性質の劣化を招いてしまう。生成する窒素化合物量は、それに含まれる窒素量の総窒素量に対する質量比が0.03以下となるように制御することがより好ましい。窒素の侵入型での導入に対しては、後に詳述するように、窒素添加時の温度の低温化、具体的には600°C以下という低温環境下での窒素添加が有効である。

【0047】超磁歪材料の窒素含有量（総窒素量）は、合金総質量に対して0.01~2.5質量%の範囲とすることが好ましい。窒素含有量は0.02~2.3質量%の範囲とすることがさらに好ましい。超磁歪材料の窒素含有量が0.01質量%未満であると、窒素の侵入型固溶による希土類-遷移金属合金のキュリー温度の上昇効果を十分に得ることができない。一方、窒素含有量が2.5質量%を超えると、侵入型に固溶できる限界を超えるおそれがあり、前述したように窒化物の生成量や内部歪の増大などを招くことになる。

【0048】ここで、本発明における超磁歪材料中の総窒素量は、RECO分析（不活性ガス溶融-熱伝導法）に基づいて測定した値とする。希土類-遷移金属合金（母合金）中に侵入型で固溶している窒素の量は、EPMA（Electron Probe Microanalyzer）により窒素濃度（窒化物として存在する窒素量を除く）を線分析し、その平均値を指すものとする。合金中の窒素化合物に含まれる窒素量は、RECO分析による総窒素量からEPMAによる侵入型窒素量（母合金中に侵入型で固溶した窒素濃度の平均値）を差し引いた値とする。

【0049】具体的には、超磁歪材料の窒素量をRECO分析することによって、超磁歪材料中の総窒素量が求められる。次に、超磁歪材料の窒素量をEPMAで線分析する。EPMAによる線分析結果においては、その総面積が超磁歪材料中の総窒素量となる。これはRECO分析の測定結果に相当する。EPMAによる線分析において、窒素化合物が存在していると特異点としてピークが出現するから、この特異点の面積を総面積から除くことによって、母合金中に窒素単体として固溶している窒素の濃度が平均値として求まる。この値を希土類-遷移

金属合金中に侵入型で固溶している窒素量とする。

【0050】本発明の第1の超磁歪材料においては、侵入型に固溶させた窒素量（窒化物として存在する窒素量を除く窒素濃度）のばらつきを、合金全体として平均値の±30%以内とすることが好ましい。なお、磁歪合金全体としての窒素の固溶量のばらつきは、EPMAによる線分析結果に基づいて求めるものとする。

【0051】すなわち、超磁歪材料を微視的に見ると、表面近傍と内部、また結晶粒界近傍と結晶内部で窒素濃度に揺らぎ（ばらつき）が生じやすい。このような窒素濃度のばらつきは磁歪特性に悪影響をもたらしたり、また局所的な格子歪のばらつきにより機械的信頼性を低下させる。そこで、窒素濃度のばらつきは平均値の±30%以内とすることが好ましく、より好ましくは±25%以内である。窒素濃度のばらつきは後に詳述するように、均質化熱処理により解消することができる。

【0052】本発明の第1の超磁歪材料において、窒素を固溶させた磁歪合金の結晶の格子定数は、窒素を含有させる前の結晶の格子定数よりも0.1%以上増大していることが好ましい。窒素を侵入型に固溶させた場合、結晶の格子定数に変化が生じる。この格子定数の変化はキュリー温度の向上を図る上で、少なくとも0.1%以上増大させる必要がある。格子定数の変化が0.1%未満の場合、キュリー温度の上昇は極僅かであり、実用上の効果をj得ることができない。格子定数の変化は、窒素導入前後のX線回折結果から求められる。

【0053】また、窒素は材料表面（合金表面）から材料内部に向けて拡散していくため、窒素添加処理の過程で窒素濃度が表面で著しく過剰になる場合があり、表面の結晶組織に異常が生じて機械的信頼性などを損なうおそれがある。このような異常層は欠陥の発生場所となるため、その厚さは0.05mm以下とすることが好ましい。なお、異常層とは材料内部の平均窒素濃度に対して2倍以上の窒素濃度となっている領域を指すものとする。

【0054】本発明の超磁性材料の酸素含有量は20000ppm以下とすることが好ましい。希土類-遷移金属系の超磁歪材料、特に窒素を結晶格子間に侵入型に固溶させた超磁歪材料において、酸素は磁歪特性に悪影響を及ぼす不純物である。酸素は主に希土類原料や熱処理時などの雰囲気ガス中から不純物として持ち込まれる。酸素量の増加と共に磁歪量や機械的強度が低下することから、磁歪合金中の酸素濃度は20000ppm以下とすることが好ましい。酸素濃度は15000ppm以下とすることがより好ましく、さらには好ましくは10000ppm以下である。さらに、磁歪合金の表面が選択的に酸素により劣化しても機械的信頼性が損なわれる。合金表面に生じた酸化層もしくは酸素リッチ層は欠陥の発生場所となるため、酸素濃度が3%を超える領域の厚さは0.05mm以下とすることが好ましい。

【0055】また、不可避不純物としてのフッ素および

塩素の含有量はそれらの合計量で200ppm以下とすることが好ましい。フッ素や塩素は主に希土類原料から持ち込まれ、磁歪特性や機械的信頼性を阻害する不純物である。従って、このような特性低下を抑制する上で、磁歪合金のフッ素および塩素の含有量は、それらの合計量として200ppm以下とすることが好ましい。不純物としてのフッ素および塩素の含有量は合計量で150ppm以下とすることがより好ましく、さらには好ましくは100ppm以下である。

【0056】本発明の第1の超磁性材料を構成する希土類-遷移金属合金（母合金）には、上述した窒素に加えて、水素、ホウ素、炭素、リンおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種を添加してもよい。これらは積極的に添加することに限らず、不純物として含まれるものであってもよい。水素、ホウ素、炭素、リン、ケイ素などを含有することで、超磁歪材料のキュリー温度がさらに向上する場合があるが、あまり多量に含むと磁歪量の低下などを招くことになる。従って、これら元素の含有量は合計量で0.0001~3質量%の範囲とすることが好ましい。

【0057】本発明の第1の超磁歪材料では、温度特性と磁歪量を両立させることが可能な範囲の窒素を結晶格子間に侵入型に固溶させ、窒素化合物として存在する窒素の量を大幅に低減している。従って、良好な磁歪量と機械的信頼性などを維持した上で、例えば100℃を超えるような環境下においても、そのような磁歪特性を十分に発揮させることが可能となる。

【0058】本発明の第1の超磁歪材料は、例えば200ppm以上の磁歪量を有する。磁歪量は500ppm以上であることが好ましく、さらに好ましくは700ppm以上である。さらに、第1の超磁歪材料は、例えば400℃以上のキュリー温度を有している。キュリー温度は450℃以上であることがより好ましく、さらに好ましくは500℃以上である。強磁性が消失する臨界温度であるキュリー温度が高いということは、高温で使用しても優れた強磁性、すなわち磁歪特性が得られることを意味する。

【0059】本発明の第1の超磁歪材料は、例えば以下のようにして製造される。まず、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金材料を作製する。この合金材料の作製にあたっては、引上げ法などの単結晶法、一方向凝固法、粉末冶金法、溶湯急冷法、単純な鑄造法（等方性）、あるいは薄膜プロセスなどを適用することができる。溶湯急冷法としては、単ロール法や双ロール法、あるいはガスアトマイズ法、遠心急冷法などが使用される。

【0060】このような希土類-遷移金属系の合金材料に対して、まず結晶成長や合金成分の均質化のための熱処理を施す。この際の熱処理温度は650~1200℃の範囲とすることが好ましい。熱処理は真空中や不活性ガス雰囲気などの不活性雰囲気中で実施する。上記したような

温度で合金材料を熱処理し、結晶成長や合金成分の均質化を行うことによって、合金組成などに見合う良好な磁歪特性を再現性よく得ることができる。

【0061】次に、熱処理後の合金材料に窒素を固溶させるための窒素添加処理を施す。窒素添加工程は、例えば窒素を含む雰囲気中での熱処理、あるいは窒素を含む雰囲気中でのメカニカルアロイングにより実施するが、いずれにしても窒素添加処理は600℃以下の温度域で実施することが重要である。このような温度域で窒素添加処理を実施することによって、添加した窒素による希土類窒化物や鉄窒化物などの窒素化合物の生成を防ぐことができる。言い換えると、添加した窒素を合金の結晶格子間に効率よく侵入型に固溶させることができる。窒素添加処理時の温度が600℃を超えると、急激に窒素化合物の生成量が増大する。

【0062】窒素添加工程について詳述する。窒素添加に熱処理を適用する場合には、種々の方法により作製した希土類-遷移金属系の合金材料を、窒素を含む雰囲気中にて200～600℃の範囲の温度で熱処理することが好ましい。適した熱処理条件は合金種の違い、ガスの種類、ガスの分圧などの雰囲気条件により異なる。ただし、600℃を超える温度で熱処理した場合には、窒素化合物の生成量が大幅に増加してしまう。

【0063】一方、熱処理温度が低温であるほど窒素濃度が制御しやすいが、200℃未満の温度で熱処理した場合には、窒素が取り込まれにくくなる。また、合金内に侵入したとしても窒素の拡散速度が遅く、著しく処理に時間がかかることになる。従って、200℃未満の温度による熱処理は実用的ではない。熱処理は反応制御が容易でかつ適度な反応速度が得られる350～550℃の範囲の温度域で実施することがより好ましい。

【0064】窒素添加工程としての熱処理は、窒素を含む雰囲気中で実施される。窒素を含む雰囲気としては、例えば純窒素雰囲気、アンモニアガスを含む雰囲気、不活性ガスと窒素ないしはアンモニアガスを含む雰囲気、アンモニアガスと窒素を含む雰囲気、シアン化物を含む雰囲気などが使用される。特に、純窒素雰囲気、不活性ガスと窒素を含む雰囲気、シアン化物を含む雰囲気を使用することが好ましい。このような窒素添加工程によって、希土類-遷移金属系の合金材料に対して0.01～2.5質量%の範囲の窒素を含有させる。

【0065】窒素添加処理としてメカニカルアロイングを適用する場合には、上述した種々の方法により作製した希土類-遷移金属系の合金材料に対して、窒素を含む雰囲気中にて600℃以下の温度域でメカニカルアロイングを施す。メカニカルアロイングとは、硬球の回転運動により金属粉末を練り合わせるように粉砕と圧着を繰り返す方法であり、この際に合金中に窒素を取り込ませることができる。このようなメカニカルアロイング工程においても、雰囲気温度を600℃以下に設定することによ

って、窒素化合物の生成量を大幅に低減することができる。

【0066】なお、あまり大きな機械的エネルギーでメカニカルアロイングを行うと磁歪特性が損なわれることがあるため、印加するエネルギー量は適宜調節することが好ましい。また、メカニカルアロイングを適用した場合、材料に歪が蓄積することから、通常、歪除去のための熱処理を実施する。この際の温度も600℃以下とすることが好ましい。歪除去のための熱処理は、以下に示す窒素の均質化のための熱処理で兼ねることができる。

【0067】窒素添加工程において、合金内部などに局部的に窒素濃度が高い部分が生じた場合、窒素化合物の生成、結晶構造の変化などが生じるおそれがある。このため、窒素濃度の不均一を抑制するために、処理材の種類や状態などに応じて、ガスの種類、ガスの圧力、ガスの混合比、窒素添加のための熱処理温度や時間などを調整することが好ましい。

【0068】さらに、窒素の均質化のための熱処理を実施することが好ましい。すなわち、窒素添加のための熱処理工程やメカニカルアロイング工程の後に、不活性雰囲気中にて200～600℃の温度で窒素の均質化のための熱処理工程を実施することが好ましい。単に窒素を添加しただけでは均質性に乏しく、良好な磁歪特性が得られないおそれがある。この原因である窒素の局部的な濃度むらを解消するためには、窒素の拡散と歪取りのための熱処理を行うことが好ましい。具体的には、アルゴン雰囲気中などで均質化のための熱処理を行う。また、窒素添加工程と均質化のための熱処理工程とは交互に繰り返してもよい。

【0069】本発明の超磁歪材料の製造方法は、結晶成長や合金成分の均質化のための熱処理工程と窒素添加工程、また必要に応じて窒素の均質化のための熱処理工程を経た合金材料を、さらに所望の形状に成形する工程を備えていてもよい。合金材料の成形工程には、例えば熱処理および窒素添加された合金粉末、もしくは合金粉末を炭素繊維などの強化繊維と共に混合したものを、金属や樹脂などのバインダで固めて成形する方法、合金粉末を磁場成形した後に焼結する方法、合金片（フレーク材など）を積層してホットプレスする方法など、種々の成形法を適用することができる。

【0070】また、本発明の第1の超磁歪材料は、薄膜プロセスを用いて成膜した合金薄膜に窒素を含有させたものであってもよい。このような磁歪合金薄膜においても、窒素を固溶させることでキュリー温度が高く、かつ良好な磁歪特性を示す超磁歪材料が得られる。薄膜プロセスとしては、スパッタリング法、真空蒸着法、分子線エピタキシー（MBE）法、イオンプレーティング法、レーザデポジション法、イオンビームデポジション法、フラッシュ法などの各種の成膜方法を適用することができる。また、成膜後に窒素添加処理を行う以外に、成膜

中に窒素ガスを導入することによっても、所望の磁歪合金薄膜を得ることができる。

【0071】本発明の第1の超磁歪材料において、希土類-遷移金属合金の具体的な材料形態は、特に限定されるものではない。第1の超磁歪材料では、上述したように種々の形態の合金材料を使用することができ、例えば一方向凝固材、単結晶材、溶湯急冷材およびそれを一体化した材料、粉末冶金法による焼結材、粉末成形材、等方性を有する鑄造材などが挙げられる。

【0072】ここで、異方性の超磁歪材料を用いる場合には、結晶方位を配向させることが好ましい。具体的には、一方向凝固材を用いる場合には、材料全体の80体積%以上の結晶が、磁界印加方向（磁歪利用方向）の結晶方位が $\{1, 1, 1\}$ もしくは $\{1, 1, 0\}$ から ± 45 度以内に配向していることが好ましい。言い換えると、材料全体の80体積%以上の結晶を、その $\{1, 1, 1\}$ 方位もしくは $\{1, 1, 0\}$ 方位が磁界印加方向（磁歪利用方向）に対して ± 45 度以内となるように配向させることが好ましい。配向結晶は材料全体の85体積%以上であることがより好ましく、さらに好ましくは90体積%以上である。また、この際の角度範囲は ± 30 度以内であることがより好ましく、さらに好ましくは ± 20 度以内である。

【0073】このような一方向凝固材を用いることによって、超磁歪合金の磁歪特性を良好に発揮させることができる。溶湯急冷材などにおいても、同様な結晶配向性を持たせることが好ましい。さらに、一方向凝固材、溶湯急冷材、焼結材などを用いる場合、合金材の平均結晶粒径は $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0074】単結晶材の場合には、磁界印加方向（磁歪利用方向）の結晶方位が $\{1, 1, 1\}$ もしくは $\{1, 1, 0\}$ から ± 45 度以内に配向していることが好ましい。この際の角度範囲は ± 30 度以内であることがより好ましく、さらに好ましくは ± 15 度以内である。これによって、一方向凝固材と同様に、超磁歪合金の磁歪特性を良好に発揮させることができる。

【0075】本発明の超磁歪材料に溶湯急冷材を適用する場合には、厚さ方向に伸びる柱状晶を主体とする溶湯急冷フレーク材を使用することが好ましい。このような溶湯急冷フレーク材は、厚さ方向すなわち柱状晶の成長方向に積層した状態で一体化することによって、超磁歪材料として使用される。これは本発明の第2の超磁歪材料に基づくものである。

【0076】図1は本発明の第2の超磁歪材料の一実施形態の構成を模式的に示す図である。同図において、1は溶湯急冷フレーク材であり、厚さ方向に伸びる柱状晶を主体とする結晶構造を有する。このような溶湯急冷フレーク材1を厚さ方向に積層し、その状態で一体化することによって、超磁歪材料2が構成されている。

【0077】溶湯急冷フレーク材1は、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金からなる。希土類-遷

移金属合金の具体例は前述した通りであり、例えば(1)式で実質的に表される組成を有する合金が用いられる。この際、希土類-遷移金属合金は窒素を含むものであっても、また窒素を含まないものであってもよい。第1の超磁歪材料の窒素に関する条件を満足する希土類-遷移金属合金で溶湯急冷フレーク材1を作製した場合には、前述したように良好な温度特性が得られる。

【0078】溶湯急冷フレーク材1は、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金溶湯を、単ロール法などで急冷することにより得られたものである。溶湯急冷法は、金属溶湯を鑄造法よりも大きな冷却速度で急冷凝固させる方法であり、結晶粒が微細化される、偏析を除去される、溶質の固溶限度が拡大される、準安定結晶相が形成される、非晶質材料が形成される、などの特徴を有する。

【0079】本発明の第2の超磁歪材料は、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金溶湯を急冷してフレーク状とする際に、その厚さ方向に柱状晶が成長すること、さらにはこの柱状晶の結晶成長方位が磁歪特性にとって都合がよいこととしたものである。溶湯急冷フレーク材1は、板厚方向に磁歪が大きい結晶方位が成長しやすい。溶湯急冷フレーク材1は、上記したような柱状晶を体積比で70%以上含むことが好ましい。言い換えると、等軸晶と柱状晶との体積比が0:100~30:70の範囲である溶湯急冷フレーク材1を用いることが好ましい。柱状晶の体積比が70体積%未満であると、希土類-遷移金属合金の磁歪特性を十分に利用することができないおそれがある。

【0080】図1に示した超磁歪材料2は、上述したような溶湯急冷フレーク材1をその厚さ方向に積層し、その状態で一体化したものである。図中矢印は溶湯急冷フレーク材1の結晶成長方向であり、この方向に対して磁界を印加することによって、大きな磁歪を得ることができる。

【0081】溶湯急冷フレーク材1を主として構成する柱状晶の厚さ方向への結晶方位は、略 $\{1, 1, 0\}$ もしくは略 $\{1, 1, 1\}$ であることが好ましい。これらの結晶方位は磁歪が大きい方位である。柱状晶の結晶方位が $\{1, 1, 0\}$ もしくは $\{1, 1, 1\}$ からずれるほど、利用方向の磁歪値が低下する。ここで言う柱状晶の結晶方位とは、柱状晶の成長する方向が $\{1, 1, 0\}$ もしくは $\{1, 1, 1\}$ であるとき、このような結晶成長方向がフレーク材1の板厚方向に対して ± 45 度以内であればよい。溶湯急冷フレーク材1は、このような条件を満足する柱状晶を75体積%以上含んでいれよい。

【0082】上記した柱状晶の結晶成長方位（例えば $\{1, 1, 0\}$ もしくは $\{1, 1, 1\}$ ）は、フレーク材1の板厚方向に対して ± 30 度以内であることがより好ましく、さらに好ましくは ± 20 度以内である。また、上記したような結晶方位条件を満足する柱状晶の体積比は80%以上である

ことがより好ましく、さらに好ましくは85%以上、望ましくは90%以上である。

【0083】ここで、溶湯急冷フレーク材1の厚さ方向と結晶成長方位との成す角度は、EBSD装置（反射電子回折装置）を用いて測定される。すなわち、図2

(a)に示すように、フレーク材1からその厚さ方向（矢印T方向）と垂直な複数の断面 S_1 、 S_2 …を削り出す。これら各断面 S_1 、 S_2 …を対象にして、図2(b)に示すように、結晶単位で厚さ方向と結晶成長方位との成す角度を測定する。溶湯急冷フレーク材1の厚さ方向と結晶成長方位との成す角度、これら測定値の平均値を示すものとする。

【0084】なお、前述した一方向凝固材などにおける結晶方位とその作用面の垂線（磁歪利用方向）との成す角度も、同様にEBSD装置を用いて測定するものとする。すなわち、超磁歪合金の作用面とそれに平行な複数の断面を対象として、それぞれ結晶単位で結晶方位を測定する。一方向凝固材などにおける結晶方位と磁歪利用方向との成す角度は、これら測定値の平均値を示すものとする。

【0085】図1に示す積層型超磁歪材料2は、X線ディフラクトメータ（XRD）を用いた測定において、溶湯急冷フレーク材1の結晶配向面（柱状晶の結晶配向面）の基準ピークに対するピーク強度比が、ランダム配向におけるピーク強度比に対して1.5倍以上であることが好ましい。さらに、溶湯急冷フレーク材1の積層に乱れが生じた場合においても、例えば図3に示すように、ずれ角度 α が30°までであれば特に問題はない。このような積層状態が乱れたフレーク材1は全体の5体積%以下とすることが好ましい。

【0086】溶湯急冷フレーク材1の平均厚さは10～1000 μm の範囲であることが好ましい。平均厚さが10 μm 未満であると、積層・一体化する際にフレーク材1に割れなどが生じやすくなり、柱状晶の結晶配向性を阻害するおそれがある。一方、平均厚さが1000 μm を超えると、溶湯急冷フレーク材1の積層性が低下して、やはり柱状晶の結晶配向性を阻害するおそれがある。冷却速度の均一性や結晶の配向性などの点から、溶湯急冷フレーク材1の厚さは均一であることが好ましい。フレーク材1の厚さのばらつきは平均厚さの $\pm 20\%$ 以内であることが好ましく、さらには平均厚さの $\pm 10\%$ 以内であることがより好ましい。

【0087】ここで、溶湯急冷フレーク材1の平均厚さは、ポイントマイクロメータ（先端半径 $R=0.5$ ）により、フレーク材1の幅方向で端面より0.5mmの範囲を除く部分の厚さを、幅方向および長手方向で無作為に20点以上測定し、得られた値を平均して求めた値とする。厚さのばらつきは、平均値と厚さの最大値との差の平均値に対する比率、および平均値と厚さの最小値との差の平均値に対する比率である。溶湯急冷フレーク材1の平均

厚さのより好ましい範囲は30 μm 以上600 μm 以下であり、さらに好ましくは50 μm 以上500 μm 以下である。

【0088】さらに、溶湯急冷フレーク材1の形状（寸法）は、（フレークの短径） $> 3 \times$ （フレークの平均厚さ）で、かつ（フレークの長径）/（フレークの短径） $= 1 \sim 20$ の範囲であることが好ましい。このような形状を有する溶湯急冷フレーク材1を70質量%以上含んでいることが好ましい。なお、溶湯急冷フレーク材1単体の斜視図を図4に示す。上記したような形状を有する溶湯急冷フレーク材1を用いることで、より容易にフレーク材1の面を揃えて積層することができる。これにより、柱状晶の配向性を高めることが可能となる。

【0089】図1に示した超磁歪材料2では図中矢印の方向、すなわち溶湯急冷フレーク材1の厚さ方向（柱状晶の結晶成長方向）に磁界が印加され、この方向の磁歪を利用して、磁歪アクチュエータや磁歪センサが構成される。前述したように、溶湯急冷フレーク材1を主として構成する柱状晶は、磁歪が大きい結晶方位が成長方向となるため、このような溶湯急冷フレーク材1を厚さ方向に揃えて積層することによって、大きな磁歪を確実に利用することができる。すなわち、磁歪特性に優れた超磁歪材料2が再現性よく得られる。超磁歪材料2は例えば200ppm以上の磁歪量を有する。磁歪量は300ppm以上であることがより好ましく、さらに好ましくは500ppm以上、望ましくは700ppm以上である。

【0090】さらに、溶湯急冷フレーク材1の積層・一体化材からなる超磁歪材料2では、柱状晶の配向状態およびフレーク材1の積層状態に基づいて、材料全体の結晶方位を揃えることができるため、従来の一方向凝固材のような材料の無駄を省くことが可能となる。これによって、超磁歪材料の製造コストを大幅に低減することができる。溶湯急冷フレーク材1は、従来の粉末冶金法で原料粉末として用いられていた微粉末に比べて比表面積が小さいことから、酸化などによる磁歪特性の低下を抑制することができる。これによって、磁歪特性並びに製造歩留りを向上させることが可能となる。超磁歪材料の製造コストの低減にはその製造歩留りの向上も寄与している。

【0091】図1に示した超磁歪材料2は、例えば以下のようにして製造される。まず、希土類元素と遷移金属元素を主成分とする合金の溶湯を急冷して、溶湯急冷フレーク材を作製する。具体的には、溶湯急冷法で所望の柱状晶および結晶成長方位を有するフレーク材を作製し、これを必要に応じて数10 μm ～数10mm程度に破砕する。本発明では、このようなフレーク材の形状効果を利用して、必要とする結晶配向状態を得ているため、磁場成形のように微粉末とする必要がない。また、酸化の影響を受け難いという特徴を有する。

【0092】溶湯急冷法には、単ロール法や双ロール法などを適用することができる。この際のロールの材質は

熱伝導率の点で銅系合金が好ましいが、Fe系合金であってもよい。ロールの周速はロールと溶湯との濡れ性、溶湯とロールとの接触距離、ロールの水冷状態などにより変化するため、一概には決められないが、早すぎる場合は等軸晶が多くなり好ましくない。また、遅すぎる場合には所望の配向が得られなくなる。

【0093】具体的には、図5(a)に示すように冷却速度が速い、すなわち急冷しすぎると等軸晶ができてしまい、厚さの薄い部分に等軸晶を含むフレークとなる。一方、冷却速度が遅すぎると、図5(c)に示すよう

に、フレークの厚さが厚くなって断面が歪み、歪んだ部分に等軸晶ができてしまう。これに対して、適度な冷却速度を選択することによって、図5(b)に示すように、柱状晶から主として構成され、かつ均一な厚さを有するフレークが得られる。

【0094】溶湯急冷フレーク材の作製工程においては、フレーク材の70質量%以上の寸法が、(フレークの短径) $>3\times$ (フレークの平均厚さ)で、かつ(フレークの長径)/(フレークの短径) $=1\sim20$ となるように急冷条件を制御したり、また急冷後の破砕条件を制御することが好ましい。

【0095】溶湯急冷フレーク材は、結晶成長および/または均質化のための熱処理を施した後に、積層・一体化することが好ましい。熱処理温度は800~1200℃の範囲とすることが好ましい。このような温度で溶湯急冷フレーク材を熱処理することによって、磁歪特性をより一層向上させることができる。なお、結晶成長および/または均質化のための熱処理は、積層一体化した後に実施してもよい。さらに、均質化熱処理は残留歪みを除去する効果も有している。

【0096】次に、上述した溶湯急冷フレーク材の形状効果を利用して、図1に示したように溶湯急冷フレーク材1を厚さ方向を揃えて積層する。フレーク材1を積層するにあたって、フレーク材1に振動を加えて結晶の配向性、すなわち柱状晶の結晶成長方向の配向性を高めるようにしてもよい。積層したフレーク材1は、例えばホットプレスや放電プラズマ焼結などの焼結法により一体化される。焼結温度は800~1200℃の範囲とすることが好ましい。フレーク材1の一体化は樹脂結合剤を用いて実施してもよい。

【0097】溶湯急冷フレーク材1を焼結して一体化するにあたって、焼結助材としてフレーク材と同一成分の微粉末、もしくはフレーク材と融合することにより目的成分となる微粉末を使用してもよい。このような焼結助材の添加量は、フレーク材1に対して30質量%以下とすることが好ましい。焼結助材にはB、C、Siなどの融点降下元素の添加された微粉末が好ましく用いられる。また、ホットプレスや放電プラズマ焼結を実施した場合、金型との接触部分に結晶方向の乱れが生じることがある。そのような部分は除去した後に、磁歪材料として

使用することが好ましい。

【0098】上述した超磁歪合金の製造方法においては、溶湯急冷法で一方凝固法と同じように結晶方位を板厚方向に揃えたフレーク状素材を作製し、これを成型型内で形状効果を使って板厚方向に積層する。さらに、このようなフレーク材の積層物を例えばホットプレスや放電プラズマ焼結などを用いてニアネットのバルク体としている。従って、低酸素濃度の超磁歪材料、すなわち優れた磁歪特性を持つ超磁歪材料を低コストで提供することができる。

【0099】本発明の超磁歪材料は、探査分野、土木・建築分野、精密機械分野、産業機械分野、電気・電子分野、資源・エネルギー分野、航空・宇宙・自動車分野、医療分野など、多岐にわたる分野での利用が期待されるものである。

【0100】例えば、探査分野においては、油田や漏水のための地中探査、海洋調査のための海洋トモグラフィや潜水艦探査用のソナー(音波航行測距装置)などに利用される。土木・建築分野においては、ビルの耐震や半導体製造装置の防振といったアクティブ防振、騒音対策用のアクティブ防音などに利用される。精密機械分野においては、カメラのオートフォーカス、光学ミラーの位置決め、リニアモータなどに利用される。

【0101】産業機械分野においては、精密位置決め用のマイクロポジショナー、ロボットアームの駆動装置、超音波洗浄器、アクティブ防振、液送ポンプなどに利用される。電気・電子分野では音響スピーカ、弾性波フィルタ素子、携帯電話などの振動子、磁気ヘッド用の微調整アクチュエータ、資源・エネルギー分野では発電、航空・宇宙・自動車分野では燃料噴射装置、高速バルブ、ロック機構、可変ロータブレード、ノックセンサ、トルクセンサ、医療分野では補聴器や生体用マイクロポンプなどの用途が期待される。

【0102】本発明の超磁歪材料を使用した装置は、主にアクチュエータとセンサに大別される。すなわち、本発明の超磁歪材料は、磁歪アクチュエータの駆動部、もしくは磁歪センサのセンサ部などとして使用される。

【0103】本発明の磁歪アクチュエータは、駆動部として本発明の超磁歪材料を具備するものである。磁歪アクチュエータは、例えば本発明の超磁歪材料を有し、前記超磁歪材料の磁歪利用方向における一端部が固定された駆動力発生手段と、前記駆動力発生手段の他端部に固着され、前記超磁歪材料の変位方向に移動可能な可動部材と、前記超磁歪材料に磁界を印加する磁界印加手段とを具備する。異方性材料を用いた磁歪アクチュエータにおいては、超磁歪材料の結晶配向方向に磁界が印加され、この方向(結晶方向)の磁歪が駆動力として利用される。

【0104】本発明の超磁歪材料をアクチュエータに使用する場合には、希土類元素として主にTbが用いられ

る。アクチュエータの具体例としては、自動車などの内燃機関に用いる燃料噴射弁、油圧部品、スピーカやマイククロホンのような音響装置、工作機械、精密位置決め装置などが挙げられる。

【0105】特に、本発明の超磁歪材料を用いた燃料噴射弁は有用である。自動車用エンジンに用いられる燃料噴射弁には150～200℃という耐熱性が要求される。このため、これまで印加電圧に応じて体積変化する圧電素子が主として用いられてきた。しかし、圧電素子だと1000V程度の電圧が必要とされることから、昇圧機構が必要であった。これに対して、本発明の超磁歪材料を用いた場合には、高温環境下でも超磁歪特性が発揮されるばかりでなく、数V程度の電圧しか必要としないため、昇圧機構が不要となるというような効果を得ることもできる。

【0106】本発明の磁歪センサは、センサ部として本発明の超磁歪材料を具備するものである。磁歪センサは、例えば本発明の超磁歪材料を有するセンサ部と、前記超磁歪材料に印加された応力に基づく歪変化を磁気特性変化として検出する検出部（例えば検出コイル）とを具備する。本発明の超磁歪材料をセンサに使用する場合には、希土類元素として主にSmが用いられる。センサの具体例としては、歪センサ、トルクセンサ、振動センサ、加速度センサなどが挙げられる。

【0107】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0108】実施例1

Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_{1.95} 組成の合金材を一方凝固法で作製し、900℃で均質化熱処理を行った後、10×5×3mmの寸法の試験片を切り出した。この試験片に窒素ガス雰囲気中にて480℃、530℃および580℃の各温度で4時間の窒素添加処理を施し、さらにそれぞれ同温度でのアルゴン雰囲気中で10時間の均質化熱処理を行った。これら一方凝固材の結晶配向性は90体積%以上の結晶の配向方向が{1, 1, 0}から±30度以内の角度に

あった。

【0109】上記した窒素添加処理後の各合金材（一方凝固材）の窒素含有量（総窒素量）をRECO分析により測定したところ、それぞれ0.1質量%、1.0質量%、1.5質量%であった。各合金材中に侵入型で固溶している窒素量（平均値）をEPMAにより測定したところ、それぞれ0.099質量%、0.99質量%、1.47質量%であった。さらに、X線回折により窒化物の有無を確認したところ、窒素含有量（総窒素量）が1.5質量%の試料では窒化物の生成が認められた。しかし、上記した総窒素量から固溶窒素量を差し引いた値から、窒化物に含まれる窒素量の総窒素量に対する比率（質量比）を求めたところ、その値は0.02と僅かであった。

【0110】次に、各窒素添加処理材と未処理の合金材（比較材）の室温での磁歪値を比較した。その結果、各窒素添加処理材の磁歪値は、未処理材に対してそれぞれ97%、58%、55%であった。窒素添加処理材のX線回折を実施したところ、格子定数に若干の変化が見られるものの、未処理材と同等の回折パターンを示していることが確認された。

【0111】さらに、窒素添加処理材（総窒素量が1.4質量%の試料）と未処理の比較材の磁化を昇温しながら測定し、磁化の温度変化を比較した。図6にその結果を示す。図6から明らかなように、未処理の比較材は300℃で磁化が室温での値の10%以下の値となっているのに対して、窒素添加処理材では室温での値に対し300℃で30%以上の磁化が維持されていた。300℃までの磁化の温度に対する変化率（温度係数）は、未処理の比較材に対して窒素添加処理材では約1/2であった。なお、単結晶材や粉末冶金材でも同様の効果が認められた。

【0112】また、上記と同様のプロセスで、表1にそれぞれ組成を示す合金材に窒素添加処理を施し、これらの磁歪特性とキュリー温度を測定した。これらの結果を表1に併せて示す。

【0113】

【表1】

| No | 組成 (原子比) | 窒素含有量 (質量%) | 化合物窒素の比率 | 磁歪特性 (ppm) | キュリー温度 |
|----|---|-------------|----------|------------|---------|
| 1 | Tb _{0.5} Dy _{0.5} (Fe _{0.9} Mn _{0.1}) _{1.95} | 1.5 | 0.04 | 630 | 450°C以上 |
| 2 | Tb _{0.3} Dy _{0.7} Fe _{2.1} | 0.1 | 0.01 | 500 | 420°C以上 |
| 3 | Tb _{0.27} Dy _{0.73} (Fe _{0.9} Mn _{0.05} Zn _{0.05}) ₂ | 2 | 0.03 | 650 | 470°C以上 |
| 4 | Tb _{0.4} Dy _{0.5} Ho _{0.1} (Fe _{0.9} Mn _{0.05} Al _{0.05}) _{1.9} | 0.5 | 0.01 | 580 | 420°C以上 |
| 5 | Tb _{0.4} Dy _{0.5} Ho _{0.1} (Fe _{0.9} Co _{0.02} Cr _{0.08}) _{1.7} | 1.5 | 0.03 | 500 | 450°C以上 |
| 6 | Tb _{0.2} Nd _{0.1} Dy _{0.7} (Fe _{0.9} Ni _{0.05} Zr _{0.05}) _{1.7} | 2.5 | 0.03 | 480 | 470°C以上 |
| 7 | Tb _{0.4} Pr _{0.1} Dy _{0.5} (Fe _{0.6} Co _{0.4}) _{2.2} | 2 | 0.03 | 600 | 460°C以上 |
| 8 | Tb _{0.6} Ho _{0.4} (Fe _{0.9} Co _{0.06} Ni _{0.02} Mo _{0.02}) ₂ | 1 | 0.02 | 480 | 440°C以上 |
| 9 | Tb _{0.6} Pr _{0.4} (Fe _{0.9} Co _{0.06} Ni _{0.02} Ta _{0.02}) ₂ | 2.2 | 0.03 | 480 | 450°C以上 |
| 10 | Tb _{0.6} Ho _{0.3} Pr _{0.1} (Fe _{0.98} Nb _{0.02}) _{1.8} | 0.3 | 0.01 | 500 | 420°C以上 |
| 11 | Tb _{0.3} Sm _{0.1} Dy _{0.6} (Fe _{0.9} Mo _{0.05} Ga _{0.05}) _{1.9} | 1 | 0.02 | 610 | 420°C以上 |
| 12 | Sm _{0.9} Dy _{0.1} (Fe _{0.9} Ni _{0.05} Mn _{0.05}) ₂ | 1.2 | 0.02 | -660 | 430°C以上 |
| 13 | Sm _{0.9} Er _{0.05} Pm _{0.05} (Fe _{0.95} Al _{0.05}) _{1.95} | 0.6 | 0.01 | -600 | 420°C以上 |
| 14 | Sm _{0.9} Ho _{0.05} Pm _{0.05} (Fe _{0.95} Ta _{0.05}) _{1.9} | 2 | 0.03 | -600 | 440°C以上 |
| 15 | Sm _{0.95} Yb _{0.05} (Fe _{0.8} Mn _{0.1} Ge _{0.1}) _{1.7} | 0.01 | 0 | -580 | 420°C以上 |
| 16 | Sm _{0.95} Er _{0.05} (Fe _{0.8} Co _{0.2}) _{1.8} | 1 | 0.03 | -600 | 430°C以上 |
| 17 | Sm _{0.95} Pm _{0.05} (Fe _{0.9} Cu _{0.1}) _{1.8} | 0.8 | 0.03 | -650 | 400°C以上 |
| 18 | Sm _{0.95} Ho _{0.05} (Fe _{0.98} W _{0.02}) ₂ | 1 | 0.03 | -600 | 500°C以上 |

【0114】表1から明らかなように、上記した実施例1の合金(No1)と同様に、試料No2~No18の各超磁歪合金についても、改善された磁歪特性および高いキュリー温度が得られた。

【0115】比較例1

実施例1と同じ試験片に対して、窒素ガス雰囲気中にて620°Cで窒素添加処理を施した後、530°Cのアルゴン雰囲気中で均質化熱処理を行った。窒素添加処理後の合金材の窒素含有量(総窒素量)と固溶窒素量(平均値)を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は2.6質量%、固溶窒素量の平均値は2.2質量%であった。さらに、X線回折から窒化物の生成が確認され、この窒化物に含まれる窒素量は総窒素量に対する比率が0.15であった。

【0116】この比較例1による材料の室温での磁歪特性を測定したが、超磁歪特性は示さなかった。さらに、X線回折の結果から、未処理材から結晶構造が変わっていることが確認された。

【0117】比較例2

実施例1と同じ試験片に対して、窒素ガス雰囲気中にて530°Cで24時間の窒素添加処理を施した後、530°Cのアルゴン雰囲気中で10時間の均質化熱処理を行った。窒素添加処理後の合金材の窒素含有量(総窒素量)と固溶窒素量(平均値)を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は2.65質量%、固溶窒素量の平均値は2.39質量%であった。さらに、X線回折から窒化物の生成が確認され、この窒化物に含まれる窒素量は総窒素量に対する比率が0.1であった。この比較例2による材料の室温での磁歪特性を測定したところ、磁歪量は未処理材の14%まで低下していた。

【0118】実施例2

等方性の磁歪材料としてSmFe₂組成の合金材を通常の鑄造法にて作製した。この合金材を900°Cで均質化熱処理した後、10×5×3mmの寸法の試験片を切り出した。この試験片に窒素ガス雰囲気中にて500°Cの温度で4時間の窒素添加処理を施し、さらに同温度のアルゴン雰囲気中で10時間の均質化熱処理を行った。窒素添加処理後の合金材の窒素含有量(総窒素量)と固溶窒素量(平均値)を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は1.4質量%、固溶窒素量の平均値は1.37質量%であった。これらの値から窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率を求めたところ、質量比で0.02であった。

【0119】上記した窒素添加処理材と未処理の合金材(比較材)の室温での磁歪値を比較したところ、窒素添加処理材の磁歪値は未処理材に対して123%であった。また、窒素添加処理材のX線回折を実施したところ、格子定数に若干の変化が見られるものの、未処理材と同等の回折パターンを示していることが確認された。

【0120】次に、窒素添加処理材と未処理の比較材の磁化の温度変化を昇温しながら比較し、キュリー温度を求めた。その結果、未処理材は400°Cで磁化が室温での値の25%以下となったのに対して、窒素添加処理材では室温での値に対し400°Cで45%以上の磁化が維持されていた。300°Cまでの磁化の温度に対する変化率(温度係数)は、未処理材に対して窒素添加処理材では約1/2であった。

【0121】実施例3

実施例1と同じ試験片に、窒素ガス雰囲気中にて530°Cで4時間の窒素添加処理を行った後、同温度のアルゴン

雰囲気中でそれぞれ0時間、2時間、4時間、7時間、10時間の均質化熱処理を行った。これら各試料の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量はそれぞれ1.1質量%、1.08質量%、1.03質量%、1.02質量%、1.0質量%であった。固溶窒素量の平均値は1.08質量%、1.06質量%、1.01質量%、1.00質量%、0.98質量%であった。これらの値から窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率を求めたところ、それぞれ質量比で0.02、0.02、0.02、0.02、0.02であった。

【0122】次に、上記した各試料中の固溶窒素量の平均値に対するばらつきをEPMAにより測定した。測定試料は長手方向に2等分し、3mmの寸法方向にEPMAによる線分析を試料表面から中心部にかけて実施した。固溶窒素量の平均値に対するばらつきは、それぞれ38%、31%、23%、15%、5%であった。これら各試料の常温での磁歪量は未処理材に対してそれぞれ5%、18%、33%、45%、55%であった。これらの測定結果から、固溶窒素量の平均値に対するばらつきは30%以内とすることが好ましいことが分かる。

【0123】実施例4

実施例1と同じ試験片に、窒素雰囲気中にて480℃で48時間の窒素添加処理を行った後、同温度のアルゴン雰囲気中で均質化熱処理を行った。この試料の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は2.3質量%、固溶窒素量の平均値は2.3質量%であった。また、X線回折で見る限り窒化物の生成は確認されなかった。窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率は実質的に0であった。この試料の常温での磁歪量は未処理材に対して27%であった。また、キュリー温度は750℃であった。

【0124】実施例5

実施例1と同じ試験片に、アンモニア/窒素混合ガス（体積比：1/20）の雰囲気中にて420℃で2時間の窒化処理を行った後、480℃の真空中で10時間の均質化熱処理を行った。この試料の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は2.0質量%、固溶窒素量の平均値は1.99質量%であった。窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率は0.005であった。また、この合金材は水素を0.01質量%含むものであった。この試料の常温での磁歪量は未処理材に対して27%であった。また、キュリー温度は700℃であった。

【0125】実施例6

実施例1と同じ試験片に、窒素/アルゴン混合ガス（体積比：5/1）の雰囲気中にて530℃で5時間の窒化処理を行った後、530℃のアルゴン雰囲気中で10時間の均質化熱処理を行った。この試料の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実施例1と同様にして測定し

たところ、総窒素量は1.7質量%、固溶窒素量の平均値は1.65質量%であった。窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率は0.03であった。この試料の常温での磁歪量は未処理材に対して42%であった。また、キュリー温度は650℃であった。

【0126】実施例7

SmFe_x（ $x=1.5\sim2.5$ ）という組成の合金薄片を、ロール周速5～50m/秒、ノズル径0.5～1.0mmの条件下で単ロール溶湯急冷法にて作製した。作製した薄片の結晶粒径は10nm～200μmであった。この合金薄片を700～900℃で均質化熱処理した後、500℃の窒素雰囲気中にて窒素添加処理を行い、さらに106μm以下に粉砕した。

【0127】次に、上記した窒素添加処理後の合金粉末と液状エポキシ樹脂とを、溶媒で希釈した状態で混合・混練した後、真空容器内で溶媒を揮発させた。この混合物を圧縮成形した後、150℃で樹脂を硬化させることによって、体積比で78%の密度を有する圧粉体を得た。

【0128】通常の鋳造法で作製したものに比べて、磁歪値が飽和するのに必要な磁界の大きさが最大で50%改善できることが確認された。なお、結晶粒径が15μm以上の場合、均質化処理に時間がかかることと、磁歪値が飽和するのに必要な磁界の大きさを改善する効果が著しく小さくなることが確認された。

【0129】実施例8

SmFe_x（ $x=1.5\sim2.5$ ）という組成の合金インゴットを鋳造法にて作製した。この合金材を900℃で均質化熱処理した後、ジェットミルにて10μm以下に粉砕した。この合金粉末を用いて圧粉成形を行い、アルゴン雰囲気にて焼結を行った。得られた焼結体を500℃の窒素雰囲気中にて窒素添加処理したところ、通常の鋳造法で作製したものとほぼ同等の磁歪特性が得られた。ここでは窒素添加処理に要する時間が、通常の鋳造法で作製したものの70%程度でよいことが確認された。

【0130】また、Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂合金のように磁気異方性を高めた合金粉末をベースに、目的組成となるようにその他の原料を混合した後、磁場配向成形および焼結により配向度を高めた合金においても、同様の効果が認められた。

【0131】実施例9

SmFe_x（ $x=1.5\sim2.5$ ）という組成の合金インゴットを鋳造法にて作製した。この合金材を900℃で均質化熱処理した後、ハンマーミルにより250μm以下に粉砕した。得られた合金粉末を500℃の窒素雰囲気中にて窒素添加処理した後、この粉末と液状エポキシ樹脂とを溶媒で希釈した状態で混合・混練し、さらに真空容器内で溶媒を揮発させた。この混合物を圧縮成形した後、150℃で樹脂を硬化させ、体積比で83%の密度の圧粉体を得た。磁歪値は通常の鋳造法で作製したものの75%であった。

【0132】実施例10

鋳造法にて作製した SmFe_x ($x=1.5\sim 2.5$) という組成の合金インゴットを $250\mu\text{m}$ 以下に粗粉碎した後、アンモニアガス/窒素混合ガス中でメカニカルアロイングを行い、 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末を得た。得られた粉末をアルゴン雰囲気中で至取り熱処理した。熱処理後の総窒素量は0.5質量%、固溶窒素量の平均値は0.485質量%であった。これらの値から求めた窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率は0.03であった。実施例9と同様にして圧粉体を作製したところ、磁歪値は通常の鋳造法で作製したものの58%であった。

【0133】実施例11

$\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$ 組成の合金片(厚さ $100\sim 300\mu\text{m}$)をストリップキャスト法と呼ばれる単ロール式の溶湯急冷法により作製した。得られた合金片はロール接触面に僅かにチル晶が生じていたが、主体は厚さ方向に伸びる柱状晶からなっていた。この合金片を 10mm 以下の大きさに裁断し、これをホットプレスの金型内に厚さ方向に積層した後、 1000°C でホットプレスして、直径 10mm 、長さ 20mm の円柱状試料を作製した。

【0134】上記した円柱状試料を 800°C で均質化熱処理した後に磁歪値を測定したところ、ほぼ一方向凝固材と同等の値を示した。次に、これを窒素ガス雰囲気中で 480°C で窒素添加処理した後、同温度のアルゴン雰囲気中で均質化熱処理した。窒素添加処理後の総窒素量は1.5質量%、固溶窒素量の平均値は1.47質量%であった。これらの値から求めた窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率は0.02であった。

【0135】次に、上述した窒素添加処理材の室温での磁歪値を未処理材と比較して調べたところ、窒素添加処理材は未処理材の72%であった。また、キュリー温度は 750°C であった。

【0136】実施例12

$\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$ および SmFe_2 という組成の各合金に、それぞれ溶解時にSiを1.8質量%添加し、ガスアトマイズ法にて合金粉末をそれぞれ作製した。これら各粉末を均質化熱処理した後、 480°C で窒素添加処理を行い、さらに均質化処理を行った。得られた各合金粉末を樹脂結合剤を用いて圧粉成形した。Si無添加のものと比べて、飽和に必要な磁界が $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$ 合金材で15%、 SmFe_2 合金材で23%小さくて済むことが確認された。

【0137】次に、Si添加量を2.8質量%としたが、飽和に必要な磁界に対する改善効果は僅かに上昇するものの、磁歪量そのものの減少が著しく、実用的には3質量%程度の添加が限度であることが確認された。飽和に必要な磁界に対する同様の改善効果がC、P、Bの添加でも確認された。

【0138】実施例13

一方向凝固法で作製した $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$ 組成の合金の窒素含有量(総窒素量)と、合

金の晒されている温度による磁歪量の変化を調べた。その結果を図7に示す。図7から明らかなように、窒素含有量が2.5質量%を超えたり、また温度が高すぎても磁歪量が低く、実際の使用に耐えられないものとなってしまう。

【0139】実施例14

母合金組成が $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$ である窒素含有磁歪合金の酸素濃度と抗折強度との関係を調べた。その結果を図8に示す。ここでは、最も低い酸素濃度の試料の抗折強度を100とした相対強度で酸素の影響を示した。酸素濃度の増加と共に抗折強度が低下し、酸素濃度が20000ppmを境にして強度が大きく変化することが分かる。さらに、酸素濃度が増加すると形状を維持することができず、自己崩壊してしまう。磁歪合金の機械的信頼性が保証できる酸素濃度は20000ppm以下であり、好ましくは15000ppm以下、さらに好ましくは10000ppm以下である。

【0140】実施例15

母合金組成が $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$ である窒素含有磁歪合金のフッ素濃度と抗折強度との関係を調べた。その結果を図9に示す。ここでは、最も低いフッ素濃度の試料の抗折強度を100とした相対強度でフッ素の影響を示した。フッ素は酸素と同様に機械的信頼性を損なう不純物であり、フッ素濃度の増加と共に抗折強度が低下する。フッ素濃度が200ppm付近を境にして強度が大きく変化していることが分かる。超磁歪材料の機械的信頼性が保証できるフッ素濃度は200ppm以下であり、好ましくは150ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下である。

【0141】実施例16

TbFe_2 組成の合金ターゲットを用いて、高周波マグネトロンスパッタ法でガラス基板およびポリアミド製歪みゲージ上に、それぞれ合金薄膜を成膜した。スパッタ条件は、投入電力 $100\sim 500\text{W}$ 、Ar圧力 $0.1\sim 6.5\text{Pa}$ 、厚さ $0.1\sim 5\mu\text{m}$ とした。成膜中に窒素添加を行うものについては、 N_2 圧力 $1\times 10^{-3}\sim 1\text{Pa}$ の範囲で最適化させた。成膜時に窒素添加していない合金膜(ガラス基板)については、窒素雰囲気中で 500°C の温度で窒素添加した。

【0142】ガラス基板上の窒素添加した磁歪合金膜は、VSMによる熱磁気測定でのキュリー温度が 500°C 以上になり、Fe相の析出に伴う磁化の増大も観測された。また、成膜中に窒素添加した歪みゲージ上の磁歪合金膜について、電磁石を用いて磁歪特性を測定したところ、窒素添加していない合金膜に対して約1.5倍の特性を示した。

【0143】さらに、ガラス基板上の窒素添加した磁歪合金膜上に、駆動用および検出用の平面コイルを設けて弾性波フィルタ素子を作製した。この弾性波フィルタ素子を用いて、磁気弾性波の遅延特性を電磁石石中で測定したところ、最大で50Oeのバイアス磁界で約20%の音速

変化が得られた。

【0144】実施例17

ここでは、本発明の超磁歪材料を用いた磁歪アクチュエータの一例として、油圧制御バルブについて図10を参照して説明する。図10に示す油圧制御バルブは、例えば窒素を0.7質量%添加した $Tb_{0.5} Dy_{0.5} (Fe_{0.9} Mn_{0.1})_{1.95}$ 組成の合金ロッド11を有している。この超磁歪合金ロッド11において、固溶窒素量の平均値は0.68質量%、窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率は0.029である。

【0145】超磁歪合金ロッド11は結晶配向方向が長手方向となるように配置されており、その外周部には励磁コイル12が磁界印加手段として設置されている。超磁歪合金ロッド11の一方の端部は固定ヨーク13により固定されており、他方の端部には可動ヨーク14が固着されている。これら各構成要素11、12、13、14は外側ヨーク（例えば円筒形ヨーク）15内に配設されており、閉磁気回路を構成している。

【0146】可動ヨーク14には、超磁歪合金ロッド11の磁歪方向に移動可能とされたバルブ16が取り付けられている。バルブ16はオイル流路17を開閉するように配置されている。バルブ16と円筒形ヨーク15との間にはバネ材18が配置されている。バネ材18は、磁界を印加した際に大きな変位を得る上で必要な予荷重を超磁歪合金ロッド11に加えると共に、バルブ16を閉状態から開状態に戻すためのものである。なお、符号19はリングである。

【0147】上述した油圧制御バルブにおいては、超磁歪合金ロッド11に磁界を印加して正の磁歪を発生させ、この正の磁歪（伸び）を駆動力としてバルブ16を駆動させるものである。バルブ16は磁歪に基づく駆動力を受けた際に、オイル流路17を閉状態とするように構成されている。このような超磁歪合金ロッド11を用いた油圧制御バルブは単純な開閉制御だけでなく、超磁歪合金ロッド11に印加する磁界の大きさに基づいて、開状態の割合制御などを実施することができる。

【0148】この実施例では超磁歪合金ロッド11を、窒素を0.7質量%添加した $Tb_{0.5} Dy_{0.5} (Fe_{0.9} Mn_{0.1})_{1.95}$ 組成の磁歪合金で構成しているため、油温が180℃まで上昇してもバルブを正常に作動させることが可能であった。一方、窒素無添加の磁歪合金で構成したロッドを用いた場合には、油温が100℃の範囲までは正常に作動したが、100℃を超えると作動しなくなった。

【0149】実施例18

ここでは、本発明の超磁歪材料を用いた磁歪センサの一例として、トルクセンサについて図11を参照して説明する。図11に示すトルクセンサは、例えば非磁性鋼で作製したパイプ（非磁性パイプ）21の表面全周に形成された超磁歪合金膜22を有している。

【0150】超磁歪合金膜22は、まず非磁性パイプ2

1の表面全周に $SmFe_2$ 組成の合金薄膜をスパッタ法により成膜し、この合金薄膜に対して450℃で窒素添加および均質化のための熱処理を施すことにより形成したものである。この超磁歪合金膜22は、総窒素量が1.8質量%、固溶窒素量の平均値が1.75質量%、窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率が0.028である。

【0151】超磁歪合金膜22を有するトルク検出チューブ（センサ部）は、例えば4輪自動車のプロペラシャフト23を前後に切断し、この切断されたプロペラシャフト23間に挿入、固定されている。さらに、超磁歪合金膜22の外周部には、非接触で励磁コイル24と検出コイル25とが近接して配置されている。なお、超磁歪合金膜22の表面には、防錆のための樹脂コーティングが施されている。

【0152】上述したトルクセンサにおいて、プロペラシャフト23にトルクが加わると、それに接続された非磁性パイプ21がねじれ、超磁歪合金膜22に歪が生じる。この際、励磁コイル24に交流電圧を印加しておくことによって、超磁歪合金膜22に生じたねじり応力に起因する歪変化を、検出コイル25で磁気特性変化として検出することができる。これはトルクの大きさを非接触で検出するセンサとして有用である。この実施例においては、歪変化から発生したトルクを直線性よく検出できることが確認された。併せて、温度による出力の変化が小さいことも確認された。

【0153】図12は磁気的な異方性を付与した超磁歪合金膜22a、22bを用いたものである。これら超磁歪合金膜22a、22bは、トルクにより生じる各主応力方向（プラスマイナス方向）それぞれに磁気異方性が付与されている。このようなトルクセンサによれば、より高精度にトルクを検出することができる。

【0154】実施例19

ここでは、本発明の超磁歪材料を用いた磁歪センサの一例として、ノッキングセンサについて図13を参照して説明する。図13に示すノッキングセンサは、例えば直径5mm、長さ5mmの円柱状の超磁歪合金ロッド31を有している。この超磁歪合金ロッド31は、例えば窒素を1.2質量%添加した $SmFe_2$ 合金により構成されており、固溶窒素量の平均値は1.18質量%、窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率は0.017とされている。

【0155】超磁歪合金ロッド31の周囲には検出コイル32が配置されている。さらに、超磁歪合金ロッド31は押えバネ33を介して非磁性ケース（例えば非磁性鋼製ケース）34内に設置されている。非磁性ケース34は取り付けネジ35を有しており、この取り付けネジ35によりエンジンブロックなどに設置される。

【0156】上述したノッキングセンサに対して、各種内燃機関のシリンダ中の異常燃焼爆発（ノッキング）に

起因する振動が伝達されると、超磁歪合金ロッド31に歪が生じる。この超磁歪合金ロッド31の歪に伴って検出コイルに電流が流れ、ノッキングが検出される。実際のエンジンでは、ノッキングぎりぎり燃料噴射および点火を行い、完全燃焼させることで燃料消費率を低減している。

【0157】この実施例のノッキングセンサは、窒素を1.2質量%添加した SmFe_2 合金で超磁歪合金ロッド31を構成しているため、200℃付近でも十分に検出可能な出力を示した。一方、窒素無添加の磁歪合金で構成したロッドを用いた場合には、100℃付近で出力が著しく減少してしまった。

【0158】実施例20

$\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$ 組成の合金から、ストリップキャスト法と呼ばれる単ロール式の溶湯急冷法によって、厚さ100~300 μm 、幅30mmのフレーク(薄片)を作製した。なお、溶湯急冷時のロールの速度は10m/秒であった。

【0159】得られたフレークは、ロール接触面および自由凝固面側に僅かにチル晶が生じていたが、主体は厚さ方向に伸びる柱状晶からなっていた。結晶方位をXRDで調べたところ、フレークの厚さ方向に対してほぼ $\{1, 1, 0\}$ に配向していた。また、薄片の断面観察から柱状晶の体積比率(面積比から換算)と柱状晶の成長方向を計測したところ、柱状晶の成長方向と板厚方向との成す角度が15°以内である柱状晶の比率は85体積%であった。

【0160】上述したフレークを10mm以下の大きさに破碎し、これに振動を加えながらホットプレスの金型内でフレークの厚さ方向が成形体の長手方向になるように積層した。次いで、真空排気した後に、アルゴン雰囲気中にて1000℃でホットプレスして、外径20mm、長さ30mmの円柱状試料を作製した。

【0161】得られた円柱状試料に800℃で均質化熱処理を行った後、10×5×3mmの寸法の測定用試験片を切り出して磁歪量を測定した。その結果、磁界強さ239kA/mでの磁歪量は1100~1200ppmと良好な値を示した。なお、柱状晶の成長方向と板厚方向との成す角度が15°以内である柱状晶の比率が63体積%である薄片を用いた場合には、磁歪量は上記のものに対して半減した。

【0162】また、 $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$ 組成の合金フレークを、上記した方法と同一の方法で作製したところ、柱状晶を主体とする組織が得られた。柱状晶は厚さ方向に対してほぼ $\{1, 1, 1\}$ に配向していた。このようなフレークを用いて、同様な方法で円柱状試料を作製し、さらに測定用試験片を切り出して磁歪量を測定したところ、磁歪量は350~450ppmであった。

【0163】比較例3

実施例20と同組成の合金からなる外径60mm、長さ60mmの円柱状試料を、一方向凝固法により作製した。これを

900℃で均質化熱処理した後、異常組織となっている端部各10mmを切断した。切断面の結晶方位をXRDで調べたところ、 $\{1, 1, 0\}$ にほぼ配向していた。この試料から10×5×3mmの寸法の測定用試験片を切り出し、磁歪値を測定したところ、磁界強さ239kA/mで1550~1650ppmの値を示した。ただし、異常組織を切断する必要があったことから、材料コストの増大を招いた。

【0164】比較例4

実施例1と同じ方法で、 $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$ 組成の合金から、厚さが1000~1200 μm のフレークを、急冷ロールの速度を1/2にして作製した。得られたフレークは、ロール接触面には僅かにチル晶が、また自由凝固面側には100~300 μm の厚さで等軸晶が生じていた。その間は厚さ方向に伸びる柱状晶からなっていた。自由凝固面側から結晶方位をXRDで調べたところ、結晶方位に配向性は認められなかった。

【0165】このようなフレーク材を10mm以下の大きさに破碎した後、ホットプレスの金型内で積層した。真空排気した後、アルゴン雰囲気中にて1000℃でホットプレスして、外径20mm、長さ30mmの円柱状試料を得た。800℃で均質化熱処理を行った後、10×5×3mmの寸法の測定用試験片を切り出して磁歪量を測定した。その結果、磁界強さ239kA/mで340~660ppmという低い磁歪量しか得られなかった。

【0166】実施例21

実施例20と同じ方法で作製したフレークを10mm以下の大きさに破碎し、これに振動を加えながら、図14に示すような放電プラズマ焼結用の装置内でフレークの厚さ方向が成形体の長手方向になるように積層した。なお、図14において、41は上部パンチ、42は下部パンチ、43は上部パンチ電極、44は下部パンチ電極、45は焼結用電源、46は水冷真空チャンバである。

【0167】放電プラズマ焼結装置内を真空排気した後、アルゴン雰囲気中にて30~50MPaの圧力を印加しつつ放電プラズマ焼結を行い、外形20mm、長さ20mmの円柱状試料を得た。1000℃で均質化熱処理を行った後、10×5×3mmの寸法の測定用試験片を切り出して磁歪量を測定した。その結果、磁界強さ239kA/mで1120~1260ppmの磁歪量を示した。

【0168】実施例22

実施例20と同組成の合金を石英ノズル中で溶解し、直径0.7mmの丸穴より急冷ロールに吹きつけてフレークを作製した。得られたフレーク寸法は、厚さ230~260 μm 、幅0.7~0.8mmであった。フレークの配向状態をXRDで調べたところ、ほぼ $\{1, 1, 0\}$ に配向していた。これを10mm以下の大きさに破碎した後、実施例1と同様に、成形、熱処理、測定用試験片の切り出しを行った。得られた試験片の磁歪量を測定したところ、磁界強さ239kA/mで870~1010ppmの値を示した。

【0169】フレーク状態での配向はよいが、厚さに対

して幅が狭いために形状効果がうまく働かず、成形時にフレークの積層に乱れが生じ、これによりやや磁歪値が低くなったものと考えられる。断面の組織を顕微鏡観察したところ、要望する向きに対して傾斜しているフレークの痕跡が見られた。比較的長いフレークの方が要望する向きに対して傾斜する傾向が見られた。長いフレークは絡み合ってしまうと流動性が悪く、形状効果による厚さ方向への積層が難しいものと思われる。

【0170】これらの結果から、フレークの短径はフレークの厚さの3倍よりも大きいことが好ましいことが分かる。また、あまり長細い形状も好ましくはなく、長径は短径の20倍より小さいことが好ましい。

【0171】実施例 23

ロールの周速、材質、石英ノズルの丸穴を調整し、実施例 20 と同組成の合金を溶湯急冷し、本発明で規定する厚さを有する種々のフレークを作製した。これらの自由凝固面側を XRD で測定した。{1, 1, 0} 方向を示すピークの基準ピークに対するピーク強度比は、ランダム配向の場合のピーク強度比と比べて 1.45~4.2 倍であることが確認された。

【0172】このようなフレーク材をそれぞれ用いて、実施例 21 と同じ方法で円柱状に成形し、これら試料から切り出した各試験片の磁歪特性を測定した。その結果を図 15 に示す。磁歪値はピーク強度比が大きいものほど大きく、4.2 のものでは一方向凝固材とほぼ同等の磁歪値を示した。実用的には、配向時のピーク強度比はランダム時の 1.5 以上であることが好ましい。

【0173】実施例 24

実施例 20 と同じ方法で作製したフレークを 5mm 以下に破碎した後、アセトンで希釈した熱硬化性エポキシ樹脂溶液に浸し、真空容器内でアセトンを気化、除去した。これをプレス装置にて 980kPa の圧力で圧縮成形し、150℃で樹脂を硬化させて、外径 20mm、長さ 20mm の円柱状の試料を得た。磁歪値は磁界強さ 239kA/m で 900~970ppm であった。

【0174】また、得られた試料を切断してフレークの配向状態を調べたところ、試料の円周表面と底面の 1~3mm 程度の部分を除いて、フレークの厚さ方向が圧縮方向に配向していることが確認された。フレークは圧縮によって元の大きさの数分の 1 以下に破碎されているのが確認された。

【0175】実施例 25

実施例 20 と同じ方法で円柱状試料を作製した。この円柱状試料にアルゴン雰囲気中にて 950℃で 0~96 時間の熱処理を行った。その結果、熱処理時間の増加と共に磁歪量が増加することが確認された。組織観察を行ったところ、結晶粒の成長が確認された。熱処理で結晶粒が大きくなり、フレークに存在していた異常組織、内部歪が消滅し、また配向性が向上したことが原因と思われる。

【0176】実施例 26

実施例 20 と同じフレークを 10mm 以下に破碎したものと 35μm 以下に粉碎した微粉末とを 8:2 の割合で混合し、これを実施例 21 と同じ放電プラズマ焼結法にて一体化させた。放電プラズマ焼結では変形しながら成形が進むが、変形が完了するのに必要な時間が、微粉末を加えない場合に対して 1/2 の時間になった。

【0177】続いて、実施例 21 と同条件で均質化熱処理を行ったところ、磁歪値は 950~1030ppm であった。再度熱処理を行ったところ、磁歪値は 1200~1280ppm に向上した。最初の熱処理だけでは、微粉末であった部分の配向が乱れたまま残っていたものが、2 回目の熱処理で結晶成長によって消失したことが原因と考えられる。生産性を考えると放電プラズマ焼結にかかる時間は短いほうがよいが、その後の熱処理時間が長くなる。また、微粉末が多すぎると酸素濃度の増加に結びつくことも懸念される。

【0178】これらの結果から、焼結助材としての微粉末の量は 30 質量% 以下が好ましいことが分かる。焼結助材としての効果を高めるために、母材組成に融点降下元素である B、Si、C などを、磁歪特性を著しく阻害しない範囲で添加した微粉末を用いてもよい。

【0179】実施例 27

図 16 にフレーク材の厚さ方向に成長する柱状晶（断面観察から計測される柱状晶の成長方向と板厚方向との成す角度が 15° 以内である柱状晶）の体積比率と磁歪量（柱状晶のみの場合を 100 としたときの相対値）との関係を示す。また、図 17 にフレーク材の平均厚さと厚さのばらつきと柱状晶（上記と同）の体積比率との関係を示す。なお、フレーク材の厚さと柱状晶の体積比率の計測においては、1 つの試料当たり 5 視野以上の断面観察を行い、これらの結果の平均値を測定値とした。また、柱状晶の体積比率については、画像解析装置で柱状晶とそれ以外の部分の面積を測定し、この面積比を体積比として用いた。

【0180】図 16 から明らかなように、柱状晶を体積比で 70% 以上含むフレーク材、すなわち等軸晶と柱状晶の体積比が 0:100~30:70 の範囲にあるフレーク材であれば、実用上十分な磁歪量が得られることが分かる。図 17 からは、フレーク材の平均厚さが 10μm 未満の場合は厚さ方向に成長する柱状晶が得られにくく、また平均厚さが 1000μm を超える場合にも厚さ方向に成長する柱状晶が得られにくいことが分かる。さらに、厚さのばらつきが大きいほど厚さ方向に成長する柱状晶が得られにくく、厚さのばらつきは 20% 以下が好ましいことが分かる。

【0181】実施例 28

平均厚さ 100μm、幅 2mm、長さ 5~100mm の長尺リボンを破碎した後、目開き 500μm の篩を通して成形用フレーク材を得た。多くのフレーク材の形状は厚さ 100μm のまま厚さ方向に破碎された状態であった。フレーク材の 70

質量%以上は短径が300~900 μm であった。残りのフレーク材は短径が300 μm より小さかった。このようなフレーク材を実施例20と同様な方法で成形した。

【0182】次に、同じ長尺リボンを粉砕した後、目開き300 μm の篩を通して成形用フレーク材を得た。多くのフレーク材の形状は厚さ100 μm のままで厚さ方向に破砕された状態であった。フレーク材の70質量%以上は短径が100~300 μm であった。残りのフレーク材は100 μm より小さいものであった。このようなフレーク材を実施例20と同様な方法で成形した。

【0183】両者の磁歪量を比較したところ、後者の磁歪量は前者のその13%にすぎず、成形体の結晶方位がほとんど配向していないことが分かった。この結果から、フレーク材の短径が厚さの3倍以下であると、厚さ方向に揃えて積層することは難しいことが分かる。

【0184】次に、同じ長尺リボンを5~10mm、10~20mm、20~40mm、40~60mm、60~100mmに裁断して得られた各フレーク材と、2~5mmに裁断したフレーク材とを、質量比で8:2の割合でそれぞれ混合した。これら各混合物をそれぞれ直径200mmの容器に入れ、振動を加えて厚さ方向に積層するかどうかを調べた。その結果、5~10mm、10~20mm、20~40mmの各フレーク材を混合したものは、短時間で厚さ方向にはほぼ積層したのに対して、40~60mm、60~100mmの各フレーク材を混合したものは、長いフレークが短時間では積層しなかった。このことから、フレーク材の長径は短径の20倍以下が好ましいことが分かる。

【0185】実施例29

溶湯急冷フレーク材を積層・熱処理して得られた超磁歪材を用いて、図10に構造を示した油圧制御バルブを作製し、性能テストを実施した。変位量、耐久性は一方向凝固材で作製したものとほぼ同等であった。製品間の性能のバラツキは一方向凝固材で作製したものの1/2以下であることが確認された。

【0186】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の第1の超磁歪材料によれば、希土類-遷移金属合金に対して窒素を有効に侵入型で固溶させ、窒素化合物の生成量を大幅に抑制しているため、良好な磁歪特性や機械特性を維持しつつ、キュリー温度を再現性よく高めることができる。これによって、高いキュリー温度と優れた磁歪特性の両方を兼ね備えた超磁歪材料を提供することが可能となる。このような超磁歪材料を用いた磁歪アクチュエータおよび磁歪センサによれば、高温環境下での特性や信頼性を大幅に高めることができる。

【0187】また、本発明の第2の超磁歪材料によれば、フレーク状の溶湯急冷合金を用いることによって、磁歪特性や機械的特性などに優れ、かつ生産性の向上や材料の無駄を省くことができる。これらによって、高性能で安価な超磁歪材料を再現性よく提供することが可能

となる。このような超磁歪材料を用いることによって、磁歪アクチュエータや磁歪センサの特性や信頼性を高めると共に、製造コストの低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第2の超磁歪材料の一実施形態の要部構成を模式的に示す図である。

【図2】 溶湯急冷フレーク材の厚さ方向と結晶方位との成す角度の測定方法を説明するための図である。

【図3】 溶湯急冷フレーク材を積層した際の積層状態のばらつきを説明するための図である。

【図4】 本発明で用いる溶湯急冷フレーク材の形状例を示す斜視図である。

【図5】 溶湯の急冷速度と溶湯急冷フレーク材の結晶状態との関係を説明するための図である。

【図6】 本発明の第1の超磁歪材料の温度と磁化の関係を窒素無添加の合金材と比較して示す図である。

【図7】 超磁歪材料の窒素含有量と磁歪量と環境温度との関係を示す図である。

【図8】 超磁歪材料の酸素濃度と抗折強度との関係を示す図である。

【図9】 超磁歪材料のフッ素濃度と抗折強度との関係を示す図である。

【図10】 本発明の磁歪アクチュエータを油圧制御バルブに適用した実施例の概略構成を示す断面図である。

【図11】 本発明の磁歪センサをトルクセンサに適用した実施例の概略構成を示す斜視図である。

【図12】 図11に示すトルクセンサの変形例の概略構成を示す正面図である。

【図13】 本発明の磁歪センサをロッキングセンサに適用した実施例の概略構成を一部断面で示す斜視図である。

【図14】 本発明の実施例で用いた放電プラズマ焼結装置の一構成例を示す図である。

【図15】 溶湯急冷フレーク材のピーク強度比と磁歪値との関係を示す図である。

【図16】 溶湯急冷フレーク材の厚さ方向に成長する柱状晶の体積比率と磁歪量（相対値）との関係を示す図である。

【図17】 溶湯急冷フレーク材の平均厚さおよび厚さのばらつきと厚さ方向に成長する柱状晶の体積比率との関係を示す図である。

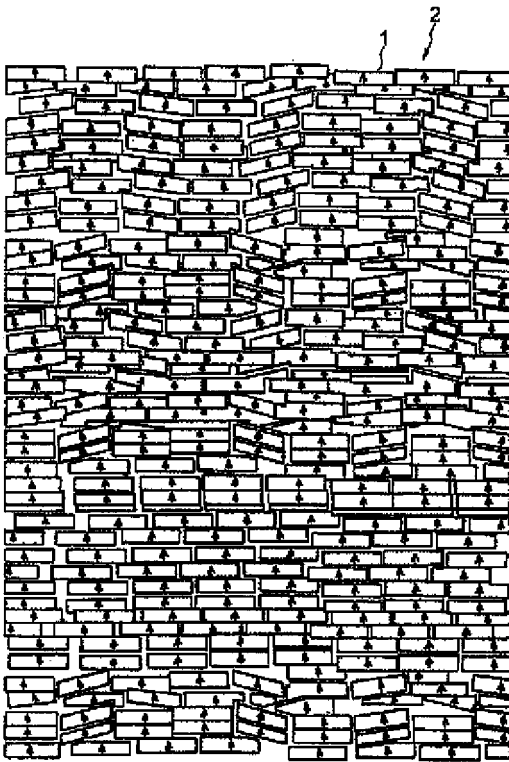
【図18】 従来の一方向凝固材の切り出しを示す概略斜視図である。

【図19】 従来の一方向凝固材の概略断面図である。

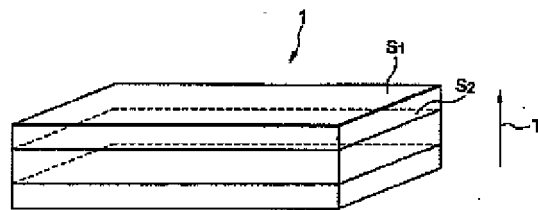
【符号の説明】

1……溶湯急冷フレーク材、2……超磁歪材料、11、31……超磁歪合金ロッド、12……励磁コイル、22、22a、22b……超磁歪合金膜、25、32……検出コイル

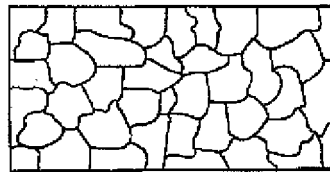
【図1】



【図2】

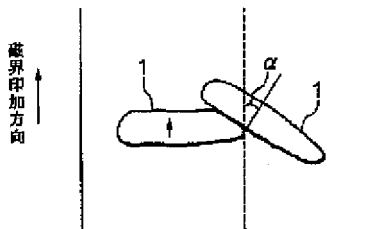


(a)

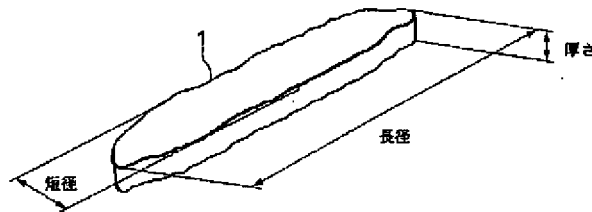


(b)

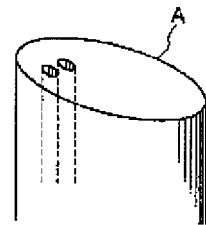
【図3】



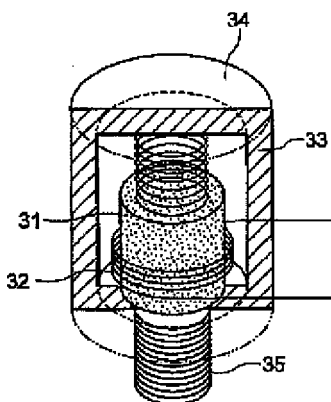
【図4】



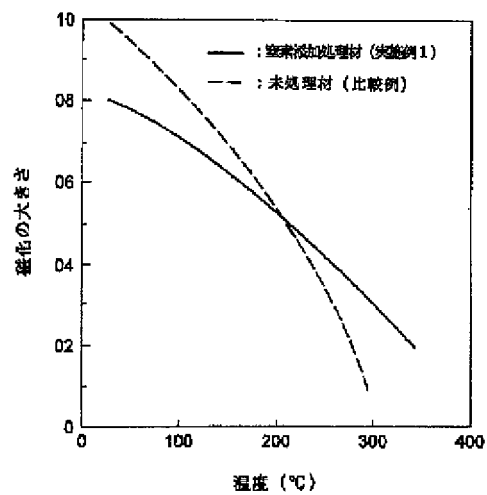
【図18】



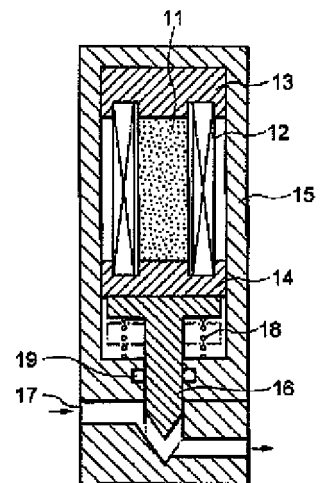
【図13】



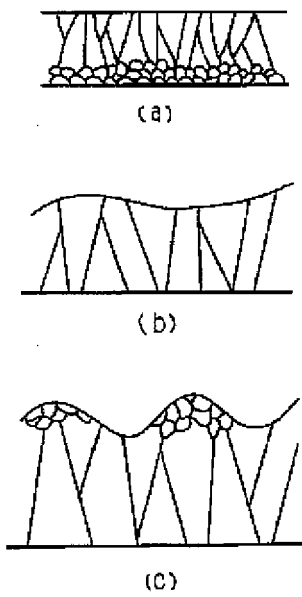
【図6】



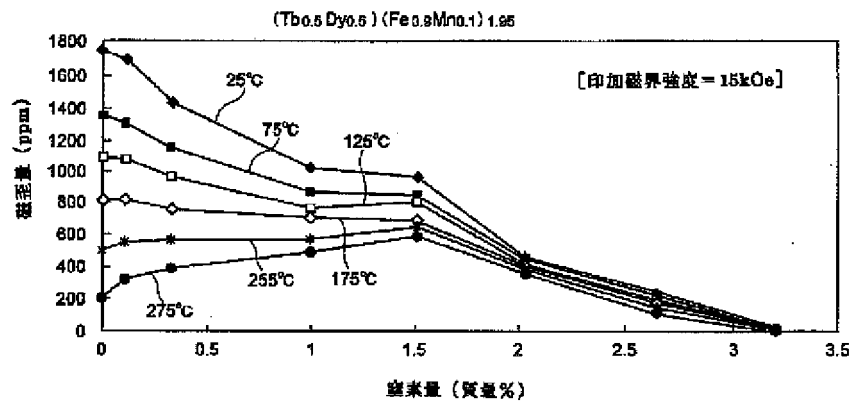
【図10】



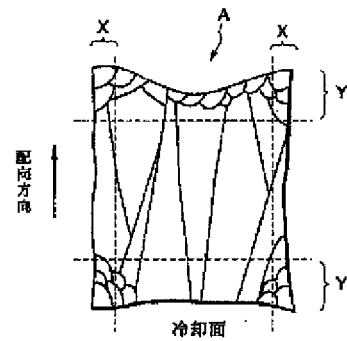
【図5】



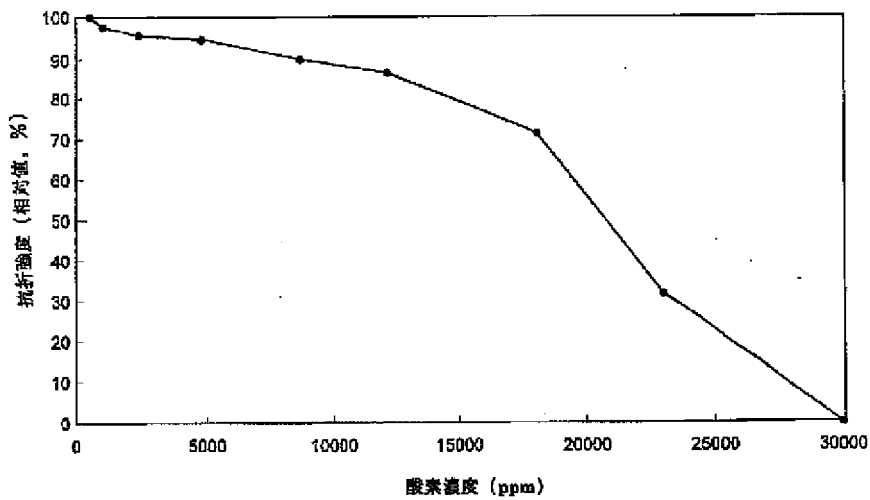
【図7】



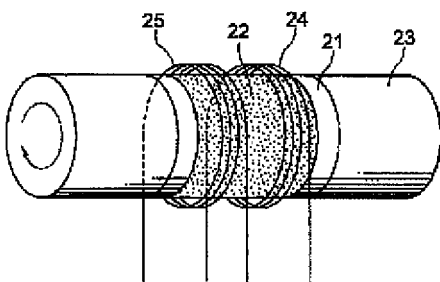
【図19】



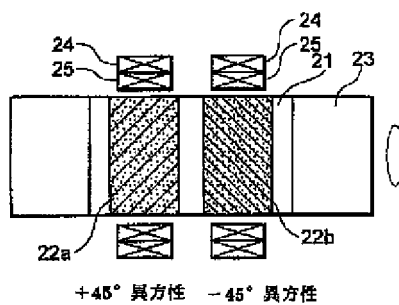
【図8】



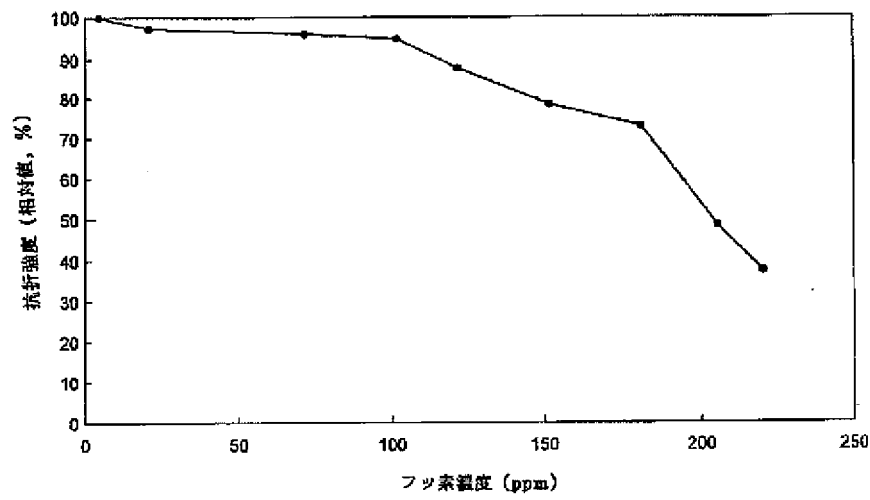
【図11】



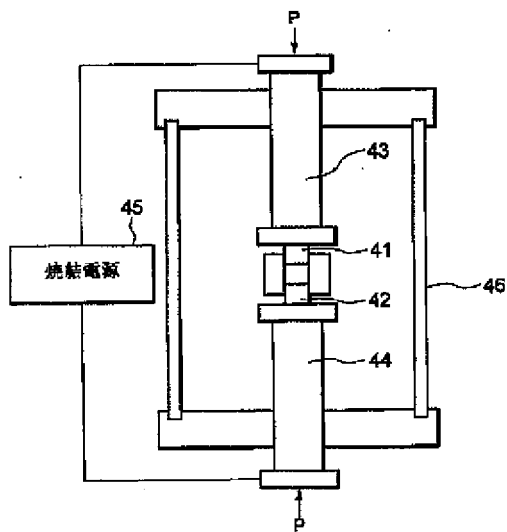
【図12】



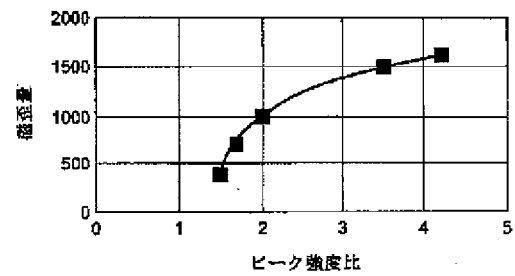
【図9】



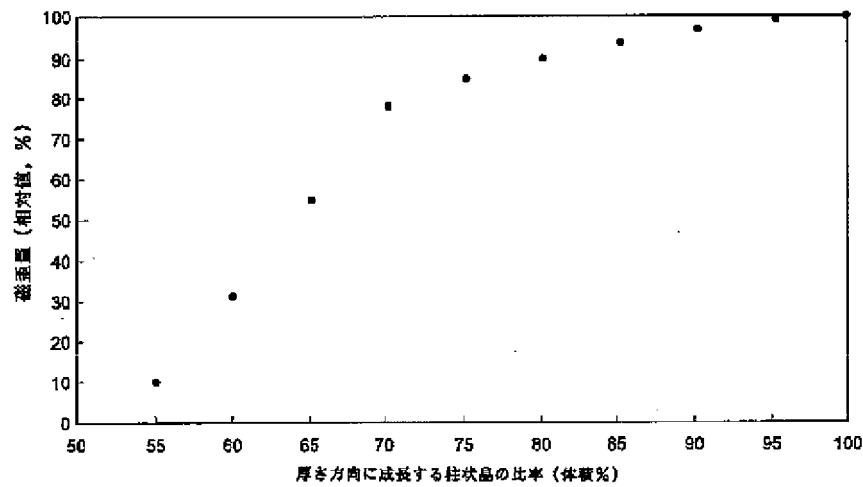
【図14】



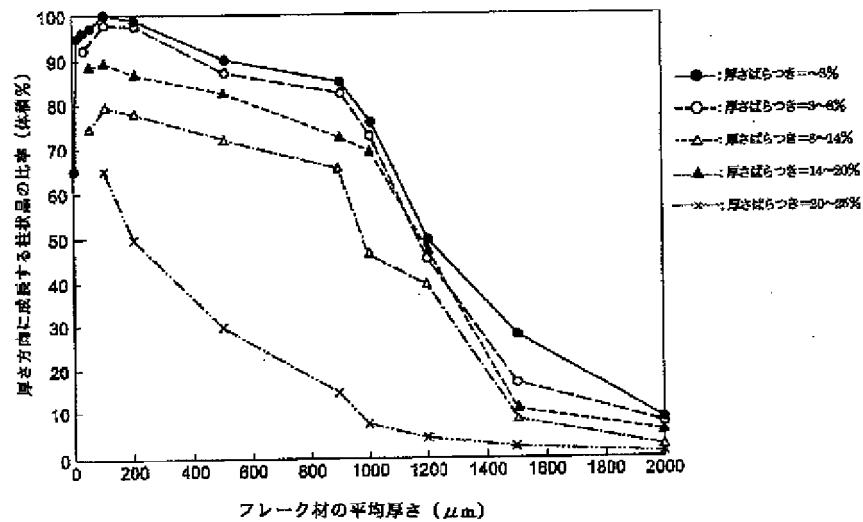
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(72)発明者 岡村 正己
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 小林 忠彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内